PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 21 — 1. November 1935. Redaktionsschluß für Nr. 23 am 14. November 1935. — 36. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

H. Theissing, Ein einfaches Verfahren zur absoluten Eichung von Photozellen. S. 683.

W. Keil und K. Hild, Untersuchungen an Taschenuhren. I. S. 685.

W. Buchheim, Beeinflussung des Ramaneffektes von Flüssigkeiten durch zwischenmolekulare Wirkungen. S. 694.

F. Norting, Eine Methode zur elektrolytischen Darstellung von Deuterium aus schwerem Wasser. S. 711.

Besprechungen:

M. Curie, Luminescence des Corps Solides. S. 713.

A. Farkas, Orthohydrogen, Parahydrogen and Heavy Hydrogen. S. 713.

M. H. Fischer und M. O. Hooker, Die lyophilen Kolloide, ihre Theorie und Anwendung. S. 713.

A. Kuhn, Kolloidchemisches Taschenbuch. S. 714.

Küsters Logarithmische Rechentafel für Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner und Physiker. S. 714.

H. W. Reich, Grundlagen und Wege der Strahlenbehandlung. S. 714.

Nachrichten. S. 714.

ABHANDLUNGEN.

Ein einfaches Verfahren zur absoluten Eichung von Photozellen.

Von H. Theissing.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Der exakte Weg, um bei einer in relativem Maß vorliegenden spektralen Empfindlichkeitskurve (bezogen auf ein energiegleiches Spektrum) die Ordinaten in absoluten Coul/cal angeben zu können (d. h. die Elektronenmenge, die die Zelle bei Bestrahlung mit 1 cal monochromatischen Lichts der Wellenlänge λ abgibt), besteht bekanntlich in der energetischen Auswertung des Spektralbüschels durch einen anderweitig in cal/sec geeichten wellenlängenunabhängigen Indikator (Bolometer, Thermosäule), dessen wirksame Fläche in das Resultat eingeht. Die Messung ist aus verschiedenen Gründen umständlich: Das sonst hinter einem Monochromator so bequeme lineare Thermoelement scheidet wegen seiner nicht definierten Fläche aus; Luftthermosäulen und -bolometer, die keine Absorptions- und Reflexionsberücksichtigung des Fensters benötigten, sind hinter einem mehrfach dispergierenden Monochromator meist zu unempfindlich. Also muß die Absorption des Empfängerfensters (z. B. Vakuumlinearbolometers) für die Eich-Gesamtstrahlung und die Reflexion für das Spektralbüschel ermittelt, die Empfängerstreifen-Fläche ausgemessen und auf Längenproportionalität geprüft werden, ganz abgesehen von der eigentlichen Messung des Spektralbündels und der Gesamtstrahlung selbst.

Für sorgfältige Prüfungen wird man trotz ihrer Langwierigkeit diese Methode beibehalten, aber für viele Zwecke, wo es auf eine so große Genauigkeit nicht ankommt, wo man sich rasch orientieren will oder ein bereits erhaltenes Resultat auf gänzlich andere Weise nachprüfen will, kann man in der folgenden Weise verfahren: Man setzt die Zelle dem unzerlegten Licht eines Strahlers aus, dessen Energieverteilung im Sichtbaren und nahen Ultrarot man im Absolutmaß kennt, z. B. eines schwarzen Körpers oder noch einfacher: der Hefnerkerze, deren Energieverlauf nach K. Angström (Phys. Rev. 17, 302, 1903) im Sichtbaren und nahen Ultrarot gut durch eine dem Wienschen Gesetz entsprechende Formel:

$$I_\lambda\,[\text{cal/sec}\,\mu \text{ für 1 cm}^2 \text{ belichtete Fläche in 1 m Abstand}] = 0{,}0160 \cdot \lambda_{(\mu)}^{-5} \cdot e^{-\frac{7{,}85}{\lambda_\mu}}$$

darzustellen ist. Die ganze sonst ziemlich zeitraubende Messung der Coul/cal vereinfacht sich alsdann lediglich auf die Messung des Photostroms bei Belichtung durch die Hefnerlampe.

Dieser Photostrom betrage nach Reduktion auf 1 cm²[1]) in 1 m Entfernung $N_{1\,\text{cm}^2,\,1\,\text{m}}$ Coul/sec (= Amp.). Offenbar muß er gleich sein der Summe aus allen in den einzelnen Spektralgebieten ausgelösten Teilströmen; d. h. wenn F_λ' die

1) Blende vor der Photozelle.

Tabelle I.

λ in μ	Spektrale Empfindlichkeitskurve im relativen Maß F'_λ	Absolute spektrale Energieverteilung der HK für 1 cm² belichtete Fläche in 1 m Abstand I_λ [cal/sec μ] *)	$F'_\lambda \cdot I_\lambda \cdot 10^7$	Ergebnis der graphischen Integration (vgl. Abb. 1) $\int_0^\infty F'_\lambda I_\lambda d\lambda$	Coul/cal $F'_\lambda \cdot k = F_\lambda$
0,4	5,9	$0{,}05 \cdot 10^{-7}$	0,3	$\frac{3860}{\text{mm}^2} \cdot \frac{5 \cdot 10^{-7}}{\text{Ordinaten-maßstab}} \cdot \frac{0{,}005}{\text{Abszissen-maßstab}} = 0{,}965 \cdot 10^{-5}$	$6{,}5 \cdot 10^{-3}$
0,5	3,0	$0{,}78 \cdot 10^{-7}$	2,34		$3{,}3 \cdot 10^{-3}$
0,6	6,7	$4{,}27 \cdot 10^{-7}$	28,6		$7{,}3 \cdot 10^{-3}$
0,7	13,9	$12{,}8 \cdot 10^{-7}$	178,0		$15{,}3 \cdot 10^{-3}$
0,8	16,0	$26{,}0 \cdot 10^{-7}$	417,0		$17{,}6 \cdot 10^{-3}$
0,85	12,7	$35{,}6 \cdot 10^{-7}$	452,0		$14{,}0 \cdot 10^{-3}$
0,9	6,7	$44{,}2 \cdot 10^{-7}$	294,0		$7{,}3 \cdot 10^{-3}$
1,0	0,35	$52{,}4 \cdot 10^{-7}$	21,8		$0{,}38 \cdot 10^{-3}$

*) Eine Tabelle der I_λ findet sich bei K. Angström, Physik. Zeitschr. **5**, 456, 1904.

Ordinate der relativen spektralen Empfindlichkeitskurve der Photozelle ist, muß sein:

$$N_{1\,\text{cm}^2,\,1\,\text{m}} = k \cdot \int_0^\infty F'_\lambda I_\lambda d\lambda ;$$

dabei ist

$$k = \frac{N_{1\,\text{cm}^2,\,1\,\text{m}}}{\int_0^\infty F'_\lambda I_\lambda d\lambda}$$

derjenige Faktor, mit dem man die Relativordinaten F'_λ multiplizieren muß, um die absoluten Ordinaten F_λ [Coul/cal] zu erhalten.

In Tabelle I ist die Rechnung für ein Beispiel ausgeführt.

Dabei kann unter Beibehaltung der 3. Spalte (I_λ) die Tabelle für jede beliebige andere Photozelle, deren relative Empfindlichkeitskurve F'_λ bekannt ist, in analoger Weise angelegt werden. Der in der 5. Spalte erhaltene Integrationswert ist das Ergebnis der Flächenausmessung in Abb. 1 unter Berücksichtigung der Achsenmaßstäbe.

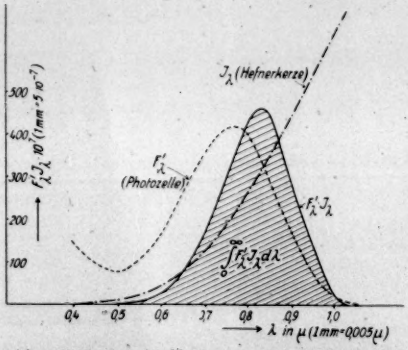

Abb. 1.[1]) Spektraler Verlauf des Produkts aus relativer Photoempfindlichkeit und absoluter Hefnerkerzenintensität.

Nun wurde $N_{1\,\text{cm}^2,\,1\,\text{m}} = 1{,}07 \cdot 10^{-8}$ Coul/sec mit der HK erhalten, daher kommt:

$$k = \frac{1{,}07 \cdot 10^{-8}}{0{,}965 \cdot 10^{-5}} = 1{,}1 \cdot 10^{-3},$$

wodurch sich in der 6. Spalte der Tabelle $F_\lambda = k \cdot F'_\lambda$ [Coul/cal] ergeben.

Die strenge Methode (energetische Auswertung des Spektralbündels), bei der die Einzelfehler der erforderlichen Teilmessungen sich im ungünstigen Fall addieren und den möglichen Gesamtfehler immerhin auf einige Prozent bringen können, ergab als Faktor bei F'_λ $1{,}0 \cdot 10^{-3}$. Der Unterschied gegen obigen Wert $1{,}1 \cdot 10^{-3}$ beträgt also nur 10 Proz. Es handelte sich hier um eine überwiegend an der Ultrarotgrenze des Spektrums empfindliche Zelle, für die die Verhältnisse günstig liegen. Inwieweit bei Zellen mit mehr nach dem Kurzwelligen zu verschobenen Photoempfindlichkeiten noch hinreichend genaue Resultate erzielt werden können, bildet, ebenso wie die Ermittelung der im einzelnen möglichen Abweichungen, noch Gegenstand der Untersuchung.

Zusammenfassung.

Mißt man bei einer Photozelle, deren spektrale Empfindlichkeitskurve man zunächst nur in relativem Maß kennt, den Photostrom bei Hefnerkerzenbestrahlung, so kann man aus dieser einen Photostromablesung und den tabuliert vorliegenden Werten der absoluten spektralen Energieverteilung der Hefnerkerze die Ordinaten der Zellenkurve im Absolutmaß [Coul/cal] ausdrücken.

1) Die Achsenmaßstäbe, die in die Tabelle I rechnerisch eingehen, beziehen sich auf die Originalfigur, die hier verkleinert wiedergegeben ist.

(Eingegangen 12. September 1935.)

Untersuchungen an Taschenuhren.

I. Gebrauchsbedingungen und Gangleistungen von Taschenuhren im Gebrauch.

Von W. Keil und K. Hild.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Gute Taschenuhren der Serienherstellung wurden im Tragen beobachtet, um zuverlässige Angaben über ihre Gangleistungen zu erhalten. Die Verhältnisse, denen die Uhren im Tragen ausgesetzt sind, wurden bestimmt und in Beziehung zu den Gangbeobachtungen gesetzt. Es werden Aufschlüsse über das Zustandekommen der Gangleistungen durch äußere Einflüsse und durch die Eigenschaften der Werke gewonnen.

Zielsetzung. Über die Gangleistungen von Taschenuhren im täglichen Gebrauch sind noch keine planmäßigen Beobachtungen mitgeteilt worden. Bei den Prüfverfahren[1]) werden die Taschenuhren nur unter vereinfachten Verhältnissen erfaßt, während sie im Tragen unregelmäßig veränderlichen und verschiedenartigen Einflüssen ausgesetzt sind, so daß sich im Tragen, wie wir es immer bestätigt fanden, andere Gangleistungen ergeben, als man sie nach den Prüfergebnissen erwarten könnte. Deshalb war es die Absicht der Beobachtungen, über deren Ergebnisse wir in der vorliegenden Abhandlung berichten, den Gang von Taschenuhren im Gebrauch zu beobachten, zugleich die Gebrauchsbedingungen kennen zu lernen und durch Bezug beider Beobachtungen aufeinander die Bedeutung der einzelnen Einflüsse festzustellen. Dagegen verzichten wir vorerst auf den Zusammenhang der Gangleistungen im Tragen mit den Gangleistungen in der Prüfung einzugehen.

Beobachtungsplan. Es war wünschenswert, unterschiedliche Gebrauchsbedingungen für die Beobachtung zu schaffen, um ihren Einfluß auf den Gang der Taschenuhren möglichst deutlich zu erfassen. Dies wurde durch die Wahl dreier Gruppen von Versuchsteilnehmern erreicht, die die Taschenuhren trugen. Die erste Gruppe führte im wesentlichen eine ruhige Arbeit bei gleichmäßiger Temperatur aus; die zweite bestand aus Verladern und Transportarbeitern, die bei häufigem Raumwechsel zahlreiche Erschütterungen und Temperaturwechsel brachten; die dritte Gruppe umfaßte hauptsächlich Fahrer, die sehr viele Erschütterungen bei uneinheitlichem Temperaturverhalten aufwiesen.

Die Feststellung der dem einzelnen Versuchsteilnehmer eigenen Gebrauchsbedingungen beschränkte sich auf Temperaturmessungen und die Zahl der Erschütterungen. Der Luftdruck und die Luftfeuchtigkeit, für alle Taschenuhren in gleicher Weise gültig, wurden regelmäßig aufgenommen, obwohl sich aus dem Schrifttum[1]) ein sehr geringer Einfluß ersehen läßt. In Übereinstimmung damit ließen sich Einwirkungen beider Größen nicht erfassen.

Die Durchführung der Beobachtungen von Temperatur und Erschütterungen wird zugleich mit den Ergebnissen besprochen.

Gebrauchsbedingungen.

Temperaturmessungen. Bei der Beobachtung der Temperatur war wesentlich, Größe und Geschwindigkeit der Temperaturschwankungen in einer Weise erfassen zu können, wie sie für die Taschenuhren wirksam werden. Von diesem Gedanken ausgehend, hat der Erstgenannte der Verfasser einen Temperaturschreiber gebaut, der die Temperatur in dem kleinen Raum der Westentasche zu messen gestattet. Seine Einrichtung ist in einer besonderen Abhandlung[2]) näher beschrieben worden. Die thermische Trägheit war ungefähr gleich der der Uhren.

Der Temperaturschreiber konnte nicht zusammen mit einer Uhr in derselben Westentasche getragen werden, vielmehr wurden beide Geräte zunächst abwechselnd links und rechts getragen. Diese Seitenvertauschung erwies sich aber als unwesentlich für die Bestimmung der richtigen Temperatur der Taschenuhr.

Verschiedene kennzeichnende Temperaturkurven sind in Abb. 1 wiedergegeben; zu diesem Zweck haben wir die in Polarkoordinaten aufgezeichneten Kurven in eine Darstellung in rechtwinkligen Koordinaten übertragen. Aus den Kurven geht die Verschiedenheit der Größe der Schwankungen und ihrer Häufigkeit am Tage sowie der Nachttemperatur hervor, zugleich vor allem die den einzelnen Temperaturbereichen zukommenden Zeiten; also Unterschiede, wie sie

1) A. Repsold, Chronometer- und Taschenuhrprüfungen auf der Deutschen Seewarte, Uhrmacher-Woche **38**, Nr. 34, 35, 37, 40, 42, 1931. Eine umfassende Zusammenstellung von Prüfverfahren findet sich in dem Leitfaden der Präzisionsreglage von James-Loeske, Bautzen 1910. Bei der Prüfung von Taschenuhren an der Leipziger Sternwarte waren als Ersatz der Temperaturprüfung zwei einwöchige Trageperioden eingeschaltet, siehe A. Krause, Studien über das Verhalten von Taschenuhren, Ber. über die Verh. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wissensch. zu Leipzig, Math.-Phys. Klasse, 58, 248–292, 1906.

1) A. Jaquerod, Influence de la pression sur la marche des montres, Journ. suisse d'horlogerie **51**, 149–155, 1926. — C. Stechert, Das Chronometer, Sonderdruck a. d. Handwörterbuch der Astronomie, Bd. 1, Breslau 1896.

2) W. Keil, Über einen Taschenthermographen, Physik. Zeitschr. **36**, 529–530, 1935.

durch die Art der Betätigung des Versuchsteilnehmers, der Kleidung und der Unterbringung der Uhr in einem geheizten oder ungeheizten Raum während der Nacht hervorgerufen werden. Dazu kommen die jahreszeitlichen Einflüsse der Außentemperatur.

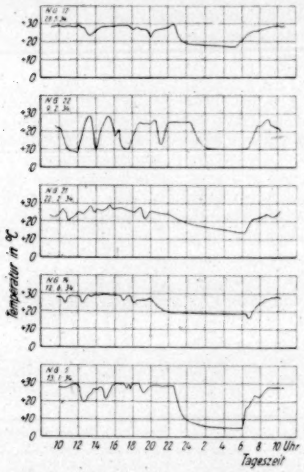

Abb. 1. Tagestemperaturverlauf.

Die Temperaturunterschiede innerhalb eines Tages sind zu beträchtlich, um durch Bildung von Mittelwerten ein Bild des Temperaturverhaltens für die Taschenuhr zu geben. Wir haben deshalb auf zeichnerischem Wege die Bereiche ermittelt, in denen sich die Temperaturkurven häufen, und den Tagesverlauf der Kurven auf drei Bereiche aufgeteilt: einmal die Zeitabschnitte, in denen sich der Versuchsteilnehmer in geschlossenem, in der kalten Jahreszeit geheiztem Raum aufhielt (in Tabelle I mit *A* bezeichnet), dann die Zeit des Aufenthalts im Freien (*B*) und schließlich die Nachtzeit (*C*). Die

Tabelle I.

Auswertung der Temperaturkurven (Erklärung im Text).

	Gruppe der Versuchsteilnehmer	A	B	C
		Temperaturen in °C		
I	1	27–29	22 –26	8 –15
	2	26–29,8	21 –25	7,3–15
	3	27–29,5	17 –25,5	7,5–12
II	1	28–30,3	25,2–27	13 –19
	2	27–30,4	23 –26	16 –20
	3	28–31	22 –27,3	13,3–20

jahreszeitlichen Unterschiede ergeben sich aus einem Vergleich der beiden Abschnitte I und II der Tabelle I; der erste gibt die Messungen in der kalten Zeit des Januar und Februar, der zweite die der warmen Zeit Juni-Juli. Aus der Tabelle ersieht man, daß die Unterschiede der drei Gruppen der Versuchsteilnehmer für die Zeiten im Freien und die Unterschiede zwischen den Nachtzeiten von Winter und Sommer besonders auffallen, während der jahreszeitliche Unterschied der Temperaturen im Raum gering ist.

Die Temperaturbeobachtungen geben die Möglichkeit, die Kompensation der Unruhe den wirklichen Verhältnissen beim Tragen von Taschenuhren möglichst gut anzupassen, somit den sekundären Fehler, der von der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit der Kompensationseinrichtung und der Elastizität der Spirale herrührt, möglichst wenig wirksam werden zu lassen. Dazu wurden die vorkommenden Temperaturen im Bereich von 1° C unterteilt und mit Gewichten versehen, durch die die Zeitspannen in Rechnung gestellt werden, während derer die Uhren einem bestimmten Temperaturbereich ausgesetzt sind. Die Gewichte wurden durch Mittelung über alle Versuchsteilnehmer, über die jahreszeitlichen und täglichen Schwankungen gewonnen. Dabei wurden die Messungen von Winter und Sommer mit gleichem Gewicht eingesetzt, während die Gewichte für die Zeiten des Aufenthaltes im geschlossenen Raum, im Freien und für die Nachtzeiten im abgerundeten Verhältnis 3 : 1 : 2 eingesetzt wurden. Die Werte der Gewichte lassen sich aus Abb. 2 entnehmen; der höchste Wert wurde mit 1 angesetzt. Temperaturen über 31° C waren zu selten und wurden nur für so kurze Zeiten erreicht, daß sie keine Berücksichtigung finden konnten. Mit Hilfe der Ge-

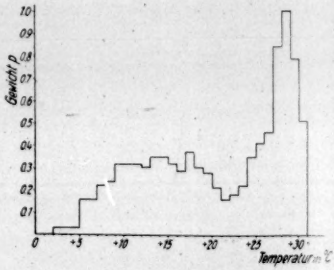

Abb. 2. Häufigkeit von Temperaturen der Taschenuhren.

wichte ist es möglich, die Kurve der Temperaturabhängigkeit des Sekundärfehlers durch Einstellen der Schwungschrauben der Unruhe so zu legen, daß die Summe der Produkte aus den

Gewichten und den Gängen, die den einzelnen Temperaturen zukommen, Null wird.

Erschütterungen. Als weitere Möglichkeit, die Ganggenauigkeit der Taschenuhren zu beeinflussen, kommen die Erschütterungen in Betracht. Ihre Feststellung konnte bei den Beobachtungen natürlich nur mit einfachen Mitteln erfolgen und unterliegt deshalb auch besonderen Einschränkungen; sie geschah durch Schrittzähler, die bei einer Prüfung keine größeren Abweichungen als 3 Proz. gezeigt hatten. Die Schrittzähler sprechen zwar nur auf Erschütterungen bzw. genügend starke Komponenten in der Senkrechten an. Wir werden jedoch noch darauf eingehen, daß die für die Taschenuhren bedeutsamen Erschütterungen in dieser Ebene liegen. Wesentlicher ist, daß die Stärke der Erschütterungen nicht mit Hilfe der Schrittzähler festgestellt werden kann, sondern allein ihre Zahl. Deshalb müssen die angezeigten Zahlen verschiedenartig bewertet werden. In vielen Fällen sind sie allein durch Schritte zustande gekommen; dann wieder sind darin zahlreiche Erschütterungen enthalten, die durch ruckartige Bewegungen, z. B. durch das Heben schwerer Lasten oder durch Auf- und Abspringen von Wagen beim Auf- und Abladen entstanden; schließlich sind bei den Kraftfahrern Wagenerschütterungen der größte Teil der vom Schrittzähler angegebenen Zahlen. Übersichtsweise sind in Tabelle II einige Zahlenwerte mitgeteilt. Besonders deutlich konnte der Anteil der Erschütterungen im Kraftfahrzeug durch den großen Unterschied der Zahlen bei dem Kraftfahrer und dem Beifahrer auf dem schlechter gefederten Anhängewagen beobachtet werden, ebenso an der großen Zahl eines Elektrokarrenfahrers. Die

Tabelle II.

Durchschnittliche tägliche Zahl der Erschütterungen.

	Beschäftigungsart der Versuchsteilnehmer	Zahl der Erschütterungen an einem Tag
1.	Arbeiter mit ruhiger, meist sitzender Tätigkeit	7000—15000
2.	Lader	12000—25000
3.	Kraftfahrer (Lastwagen) . . .	21500
	Beifahrer (im Anhänger des Lastwagens)	40750
	Elektrokarrenfahrer	32500

Schwankungen der Erschütterungszahlen von Tag zu Tag sind bei einem Teil der Versuchsteilnehmer beträchtlich, bei dem anderen Teil dagegen erstaunlich gering. Die Änderungen vom Winter zum Sommer sind im allgemeinen gering, teilweise sind die Zahlen im Sommer etwas größer. Sehr stark geändert werden die Zahlen der Kraftfahrer durch die Beschaffenheit der Straßen, wie es bei Schneefall oder Tauwetter mit nächtlichem Frost beobachtet wurde.

Auf eine andere Weise konnten wir noch besonders harte Erschütterungen getrennt erfassen. Bei den Temperaturschreibern zeichnen sich nämlich auf den Temperaturzeitkurven meist dünn geschriebene Ausschläge in radialer Richtung ab, die von Erschütterungen herrühren. Wir fanden sie fast nur bei den Kraftfahrern und Verladern.

Gangbeobachtungen.

Beschreibung der Taschenuhren. Drei verschiedene Arten von Taschenuhren kamen zur Untersuchung, deren Beobachtungsreihen nicht gleich zu bewerten sind, weil die Zahl der zur Verfügung stehenden Uhren für die erste Art 23, für die beiden anderen Sorten jeweils nur drei betrug. Wir bezeichnen die verschiedenen Fabrikationen entstammenden Taschenuhren mit Sorte 1, Sorte 2 und Sorte 3. Alle drei Sorten sind in Serienherstellung gewonnene Taschenuhren von einer höheren Leistungsstufe. Die Durchmesser der Werke liegen oberhalb 40 mm. Die Teile der Hemmung sind aus Stahl, alle Uhren besitzen eine Breguet-Stahlspirale mit einer Endkurve und eine Kompensationsunruhe aus Stahl-Messing, beide fein einstellbar; Lager, Ankerhebeflächen und Hebestein sind aus Rubin. Die Uhren der Sorten 2 und 3 sind mit einer Stellung versehen, ihre Werke zeigen eine sorgfältige Nachbearbeitung; dementsprechend gehören diese Uhren einer höheren Preisstufe an als die Uhren der Sorte 1. Selbstverständlich wurden alle Uhren geprüft, ehe die Beobachtungen begonnen wurden.

Durchführung. Um die Bedeutung der äußeren Einflüsse auf die Taschenuhren klar erfassen zu können, müssen die Betriebsbedingungen gleichgestaltet werden. Es wurde deshalb vereinbart, des Nachts die Taschenuhren in der Westentasche in der Lage Bügel oben aufzuheben. Damit wurde zugleich der Übergang von der Tagestemperatur auf die niedrigere Nachttemperatur verlangsamt. Die Uhren wurden immer zur gleichen Zeit — bei der ersten Kontrolle am Tage — aufgezogen und es war dafür Sorge getragen, daß auch versehentlich nicht an der Krone gedreht werden konnte. In den ersten Wochen der Beobachtungen wurden die Taschenuhren an jedem Tag einmal gegen Mittag (11—12 Uhr), später an jedem Tag zweimal, frühmorgens (7^{30}—8^{30}) und spätnachmittags (16^{30} bis 17^{30}) nachgesehen. In vielen Fällen mußte der beobachtete Gang auf genau 24 Stunden umgerechnet werden, doch war die Zeit zwischen

den Kontrollen niemals so abweichend, daß sich Änderungen der Antriebskraft (Zugfedermoment) bemerkbar gemacht hätten.

Als Vergleichsuhr diente eine gute Taschenuhr oder eine Ato-Uhr, die einen kleinen gleichmäßigen Gang hatte. Der Vergleich mit der Ato-Uhr war einfacher, weil er auf die Feststellung der Gleichzeitigkeit eines akustischen und eines optischen Eindruckes hinausläuft, ein Verfahren, daß sich als genauer herausstellte, als der Vergleich zweier Taschenuhren auf optischem Wege, der die Vergleichung zweier Geschwindigkeiten, nämlich die der Sekundenzeiger von beiden Uhren darstellte. Die Standfehler der Vergleichsuhren wurden in der Regel zweimal am Tage mit Hilfe von Zeitzeichen bestimmt. Um Fehler durch die Exzentrizität des Sekundenzifferblattes der Taschenuhren zu vermeiden, wurden die Uhrenstände nach Möglichkeit bei derselben Stellung des Sekundenzeigers vorgenommen. Wir nehmen an, eine Genauigkeit der Standbestimmung von $\pm 0{,}1$–$0{,}2$ Sekunden erreicht zu haben, wenn nicht besondere Umstände die Anwendung jeglicher Sorgfalt nicht zuließen.

Ergebnisse. Aus den täglich aufgenommenen Ständen der Taschenuhren wurden die täglichen Gänge und die Gangschwankungen abgeleitet. An den Sonntagen konnte keine Standbestimmung gemacht werden, wodurch die Zahl der Gangschwankungen gering ist. Der mittlere tägliche Gang wurde aus der Differenz der Stände vom ersten und letzten Tag der Versuchsreihe und der Zahl der dazwischenliegenden Tage errechnet. Eine Auswertung, die die Bevorzugung des ersten und letzten Standes vermeidet, wird durch die späteren eingehenderen Betrachtungen der Gangbeobachtungen unnötig.

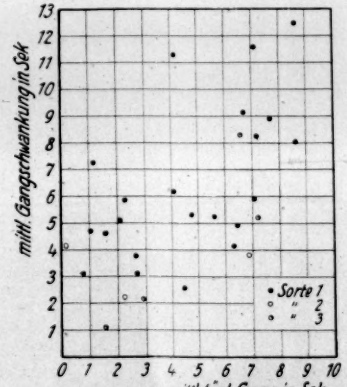

Abb. 3. Gänge und Gangschwankungen.

In Abb. 3 sind die mittleren täglichen Gänge und die mittleren Gangschwankungen einer jeden Taschenuhr in Beziehung zueinander gebracht. Gänge und Gangschwankungen ergeben sich in der gleichen Größenordnung. Einen wenn auch sehr lockeren Zusammenhang zwischen beiden Größen anzunehmen, wie ihn Abb. 3 nahelegen könnte, scheint uns nicht angebracht. Vielmehr stellt der Befund nichts anderes als eine Kennzeichnung für die Güte der Fertigung der Uhrwerke dar und läßt die Streuung der Gangleistungen gleicher Uhren ersehen, die durch die Serienherstellung bedingt ist.

Gangänderungen. Berechnet man aus dem mittleren täglichen Gang einer Taschenuhr den Stand an irgendeinem Tage der Beobachtungsreihe, so stellen sich in den meisten Fällen große Abweichungen von dem wirklichen Stand heraus. Die Erklärung dieser Unstimmigkeit bringt eine eingehende Durchsicht der täglichen Stände und Gänge, am schnellstens ihrer zeichnerischen Darstellung, von denen einige in Abb. 4a und 4b wiedergegeben sind. Durch die als Punkte eingezeichneten Uhrenstände wurde eine ausgleichende Gerade gezogen, deren Neigung den mittleren täglichen Gang angibt. Als wesentliches Ergebnis geht aus der Darstellung hervor, daß der mittlere tägliche Gang sich von Zeit zu Zeit ändert, und zwar in der kurzen Spanne zwischen zwei Kontrollen. Abb. 5a zeigt noch einmal in größerem Maßstab eine solche plötzliche „Gangänderung", wie die Erscheinung weiterhin genannt werden soll. Sie wurde bei allen Taschenuhren beobachtet.

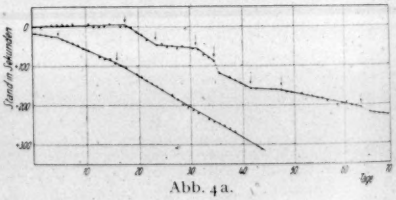

Abb. 4a.

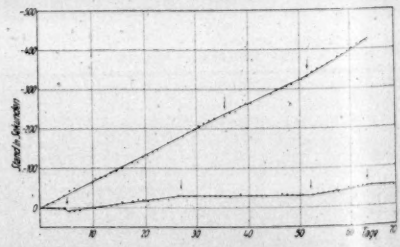

Abb. 4b.

Abb. 4a u. b. Gangkurven.
(Die Pfeile kennzeichnen die Gangänderungen.)

Das Auftreten dieser Gangänderungen war zumeist in der Art, wie es Abb. 5a zeigt, nicht von besonderen Merkmalen begleitet. Dagegen treten bei einem kleinen Teil der Gangänderungen verhältnismäßig große Gangschwankungen auf, wofür Abb. 5b ein Beispiel gibt. Bei einem anderen kleinen Teil ist die Gangänderung mit einem Gangsprung verbunden; Abb. 5c und 5d geben Darstellungen hierzu.

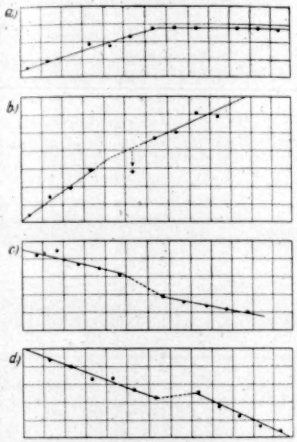

Abb. 5. Gangänderungen.
Ein Teilstrich der Abszisse (Zeit) = 24 Stunden. Ein Teilstrich der Ordinate (Stand) = 10 Sekunden.

Unter einem Gangsprung verstehen wir die plötzliche Änderung des Uhrenstandes um einen Betrag, der weit größer als die Werte des täglichen Ganges ist. Die Ursache des Gangsprunges ist noch nicht geklärt, jedoch können ihn einzelne starke Erschütterungen durch die Ausbildung oder die Beseitigung eines Spannungszustandes oder eines hemmenden Vorganges im Uhrwerk möglich machen. Alle Gangsprünge sind stets nur mit einer kleinen Gangänderung verbunden.

Über die Häufigkeit der Gangänderungen gibt Tabelle III Aufschluß; sie ist für die drei Sorten der Taschenuhren gleich groß. Berechnen wir aus den Daten der Tabelle III die durchschnittliche Dauer einer Gangzeit — wir nennen die Zeit eines gleichbleibenden mittleren Ganges so —, dann kommen wir auf einen zu hohen Wert, weil die Gangzeiten kurzer Dauer bevorzugt sind. Abb. 6 macht dies durch die Schiefe der Verteilungskurve erkennbar; es ergibt sich in gleicher Weise für die drei Uhrensorten, wodurch ihre Zusammenfassung ermöglicht wird, ein

Tabelle III.
Die Häufigkeit von Gangänderungen.

Sorte der Uhren	Zahl	Beobachtungstage	Zahl der Gangänderungen	
			unbezogen	je Tag und Uhr
1	23	1159	81	0,070
2	3	190	13	0,068
3	3	192	13	0,068

dichtester Wert bei 4–6 Tagen. Eine Erklärung des Befundes muß von der Bestimmung der Gangzeit ausgehen: der Zeitspanne eines gleichbleibenden mittleren täglichen Ganges. Es bedeutet eine vernünftige Annahme, eine exponentielle Abnahme der Zahl der Gangzeiten mit größer werdender Dauer zu erwarten; sie wird durch den Befund mit guter Näherung bestätigt. Andererseits wird durch die Gangschwankungen die Feststellung einer Gangänderung unterhalb einer gewissen Größe für kürzere Zeiten viel schwerer gemacht als für längere Zeiten. Folglich wird in dem Bereich, in dem die Gangzeit nicht viel länger ist als ihr Maßstab, der tägliche Gang, eine zu geringe Anzahl von Gangzeiten festgestellt. So ergibt sich die Form der Verteilungskurve mit einem Höchstwert als eine Folge der Genauigkeit in der Bestimmung einer Gangzeit.

Wie die Beobachtungen deutlich zeigen, sind die Gangänderungen anders geartet als die Gangschwankungen, die sich also keineswegs als Gangzeiten sehr geringer Dauer auffassen lassen. Zweifelsohne sind auch die Ursachen beider Erscheinungen verschieden.

Betrachten wir das Auftreten der Gangänderungen in ihrer Aufeinanderfolge bei einer Taschenuhr, so zeigt sich, daß bei der Mehrzahl der Uhren lange und kurze Gangzeiten im Wechsel auftreten, daß bei einigen Uhren dagegen entweder ausgesprochen lange oder kurze Gangzeiten vorkommen. Die Gangkurven der Abb. 4a und 4b geben Beispiele der beiden letztgenannten Arten von Taschenuhren, weitere Beispiele sind in der Tabelle IV aufgeführt, worin die Dauer der Gangzeiten in Klammern unter dem zugehörigen mittleren täglichen Gang zu finden ist.

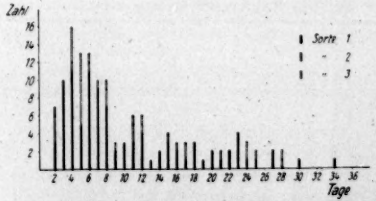

Abb. 6. Zahl der Gangänderungen in Abhängigkeit von ihrer Dauer.

Tabelle IV.

A. Dauer (in Tagen) und Größe (in Sekunden) der Gänge, nach Gangzeiten geschieden. (Striche bezeichnen Gangsprünge.)

I	−6,7	−6,55	−7,75					
	(33)	(17)	(12)					
II	+3,5	+5,05	+4,4	+2,25				
	(24)	(19)	(16)	(6)				
III	+1,25	+6,4	+3,5	+5,6				
	(27)	(13)	(22)	(6)				
IV	± 0	+3,4	−4,9	+1,8	+7,0	+ 0,5	+4,0	+5,4
	(8)	(8)	(6)	(6)	(3)	(4)	(5)	(4)
V	+2,8	+6,9	± 0	+5,3	+7,7	−11,0	+7,05	
	(7)	(11)	(3)	(4)	(7)	(10)	(16)	
VI	+0,8	+9,0	−3,5	−1,5	−6,0	−1,45		
	(5)	(5)	(2)	(21)	(3)	(6)		

B. Größe der zugehörigen Gangänderungen (in Sekunden).

I	+0,15	−1,2					
II	+1,55	−0,65	−1,15				
III	+5,15	−2,9	+2,1				
IV	+3,4	(+1,5)	−3,1	+5,2	−6,5	+3,5	+1,4
V	+4,1	−6,9	+5,3	+2,4	(+3,3)	−3,95	
VI	+8,2	−12,5	(+2,0)	−4,5	+4,55		

Bei einigen Taschenuhren sind die Gangänderungen wenig verschieden groß (Beispiele I und II der Tabelle IV B), bei anderen dagegen haben sie stark untereinander abweichende Werte (Beispiele III–VI). Ein Zusammenhang der Größe der Gangänderungen mit dem mittleren täglichen Gang vor der Änderung läßt sich nicht feststellen. Dagegen zeigt sich (Tabelle IV B) mit wenigen Ausnahmen bei den Uhren II, IV und V ein regelmäßiger Wechsel in dem Vorzeichen aufeinanderfolgender Gangänderungen. Nur bei dem fünften Teil aller Folgen von zwei Gangänderungen, einem viel geringeren Teil, als er sich erwarten läßt, änderte sich das Vorzeichen nicht.

Hinsichtlich der Größe und der Häufigkeit der Gangänderungen zeigt sich bei allerdings sehr großer Streuung der einzubeziehenden Werte ein Zusammenhang mit der Güte der Uhr, beurteilt durch die Größe der mittleren Gangschwankung, insofern, als bei Uhren mit kleinen Gangschwankungen auch nur kleine Gangänderungen und langdauernde Gangzeiten bevorzugt vorkommen.

Ein bemerkenswertes Ergebnis bringt die Untersuchung, auf welche Wochentage die Gangänderungen fallen; Tabelle V faßt die Beobachtungen zusammen. Von 79 Gangänderungen bei den Taschenuhren der ersten Sorte — zwei Gangänderungen konnten nicht mitgewertet werden — traten nämlich 32 an einem Sonntag ein, eine sehr große Bevorzugung dieses Tages. Die Unterschiede zwischen den Anteilen der anderen Wochentage liegen innerhalb der durch die Gesamtzahl der Beobachtungen gesetzten Schwankungsbreite. Die Feststellungen bei den Taschenuhren der anderen Sorten sind nicht zahlreich genug, in der gleichen Weise ausgewertet zu werden, es muß genügen, daß sie sich dem Ergebnis der Uhren der ersten Sorte ohne Widersprüche zuordnen lassen. Die Änderungen der äußeren Einflüsse auf die Taschenuhren, wie sie der Sonntag mit sich bringt, muß die auf diesen Tag entfallenden Gangänderungen verursachen, ohne daß sich eingehendere Bestimmungen machen ließen. Wir dürfen dann auch äußere Einwirkungen für die Gangänderungen an den anderen Wochentagen verantwortlich annehmen, jedoch in einer Weise, die sich den angewandten Beobachtungsverfahren entzieht. Denn ein unmittelbarer Zusammenhang mit der Temperaturkurve, den Erschütterungszahlen oder dem Luftdruck war nicht aufzufinden. Änderungen an der Unruhe, an der Zugfeder und mit größerer Wahrscheinlichkeit im Feingefüge der Unruhespirale, durch äußere Einflüsse ausgelöst, können wohl als Ursachen der Gangänderungen in Betracht gezogen werden, die bei derem verschiedenen Auftreten durchaus nicht immer dieselben sein müssen.

Tabelle V.

Verteilung der Gangänderungen nach Wochentagen.

Uhren	Gesamtzahl	Wochentage						
		Mo.	Di.	Mi.	Do.	Fr.	Sa.	So.
Sorte 1	79	8	4	6	7	12	10	32
„ 2	13	2	1	—	2	3	—	5
„ 3	13	2	1	3	3	1	—	3

Verteilung der täglichen Gänge und der Gangschwankungen. Unter Berücksichtigung der Gangänderungen ist es von Interesse, die Streuung der täglichen Gänge einer Taschenuhr festzustellen, wobei wir darauf hinweisen, daß im Gegensatz zur Begriffsbestimmung durch die Astronomen die Gänge noch alle äußeren Einflüsse enthalten. Abb. 7 gibt Beispiele und läßt das Ergebnis ersehen, daß die Verteilung einer Gaußschen Fehlerkurve folgen kann oder eine willkürliche Form annimmt. Die Gaußsche Verteilung stellt sich bei Taschenuhren ein, die nur wenige kleine oder mehrere mitunter größere, aber wenig voneinander verschiedene Gangänderungen aufweisen. Ein Maß für die Einhaltung des täglichen Ganges bei diesen Uhren ist die Halbwertsbreite der Verteilungskurven, deren große Verschiedenheit die Beispiele der Abb. 7 beweisen. Ob sich bei Vermehrung der Beobachtungen die Verteilung der

täglichen Gänge bei allen Uhren der Gaußschen Fehlerkurve angleicht, werden weitere Versuche klären.

Die Gangschwankungen ordnen sich weitgehend in Gaußschen Fehlerkurven, wie Abb. 7 zeigt, auch bei Taschenuhren, deren Gänge eine willkürliche Verteilung besitzen. Die Höchstwerte der Verteilungskurven der Gangschwankungen liegen alle nahe bei Null, woraus sich ergibt, daß die Gangschwankungen eine ungerade Funktion ihrer Entstehungsursachen sind, andererseits gibt dieses Ergebnis die Vielzahl der Beeinflussungen zu erkennen.

Wenn Gang und Gangschwankung jeder einzelnen Gangzeit in Beziehung gesetzt werden, wie es in Abb. 8 (s. S. 692) geschieht, so wird durch die starke Zunahme der Streuung der zusammengehörigen Wertepaare gegenüber denjenigen, die Mittelwerte über längere Zeiten ohne Berücksichtigung der Gangänderungen darstellen, das Fehlen eines ursächlichen Zusammenhanges erwiesen.

Aus der Gesamtheit der Gangbeobachtungen möchten wir – mit Vorsicht – schließen, daß der mittlere tägliche Gang und die mittlere Gangschwankung über den bisherigen Umfang beider Begriffe hinaus in der Beurteilung der Taschenuhr zwei verschiedene Gruppen von den Ablauf des Werkes bestimmenden Faktoren, wenn vielleicht auch unter recht unvollkommener Trennung bezeichnen, nämlich den Zustand der Einregelung der Uhr, also das Maß des gleichmäßigen Ablaufens und die Störungsursachen im Werk (Veränderung der Reibungskräfte in Lagern, Eingriffen und am Federhaus), wobei die äußeren Einflüsse für beides wirksam werden können.

Einfluß von Erschütterungen. Die Erschütterungen können sich im wesentlichen nur auf die Unruhe und die Unruhespirale auswirken, in welcher Weise, ist noch unbekannt. Dagegen liegen Untersuchungen über die Wirkung von Erschütterungen auf das Pendel vor[1]), die sich auf die schwingende Unruhe übertragen lassen. Für die Deutung der Beobachtungen ist daraus wesentlich, daß die in der Ebene der Unruhespirale wirksamen Erschütterungen, deren Zahl durch die Schrittzähler erfaßt wurde, die

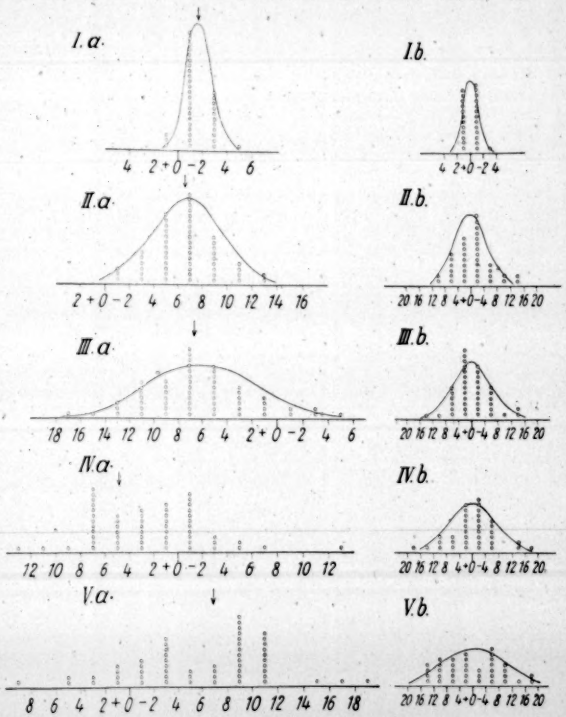

Abb. 7. Verteilung der täglichen Gänge (a) und der Gangschwankungen (b). (Die Pfeile geben die mittleren täglichen Gänge. Die Kurven sind auf Grund der Einzelwerte, nicht der dargestellten Gruppenwerte berechnet.)

wichtigsten sind, und daß ferner die Wirkung eines Stoßes von seiner Richtung und von der Phase der Unruheschwingung abhängig ist, Tatsachen, die bei der Mittelung der Wirkungen vieler Erschütterungen die Auffindung eines gesetzmäßigen Zusammenhanges zwischen Gang und Erschütterungen nicht erwarten lassen können. Wenn wir also zu der Feststellung kommen, daß wir die wirksamen Erschütterungen erfaßt haben, wenn wir daran erinnern, daß wir aus der

[1]) H. Gebelein, Störungen von Pendeluhren durch Bodenerschütterungen, Astr. Nachr. **248**, 34 bis 42, 1933.

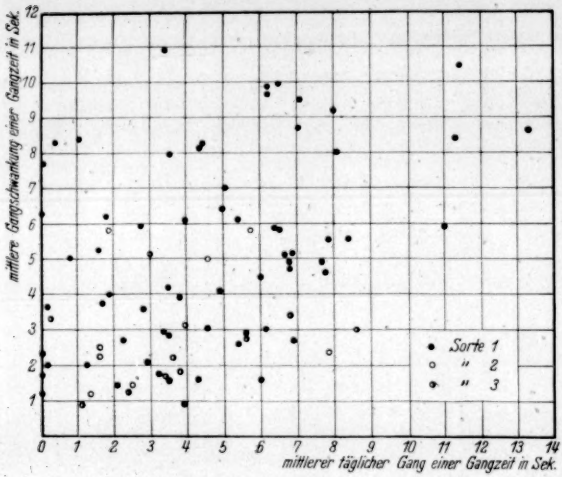

Abb. 8. Gänge und Gangschwankungen, jeweils über eine Gangzeit gemittelt.
(Drei Wertepaare liegen außerhalb des dargestellten Bereiches; fortgelassen sind diejenigen, für die die mittlere Gangschwankung nicht mit ausreichender Genauigkeit erfaßt werden konnte.)

Tätigkeit der Versuchsteilnehmer die Art der häufigsten Erschütterungen kennen, daß wir schließlich die heftigsten Erschütterungen durch ihre Auswirkung auf die Temperaturschreiber getrennt erfassen, so lassen sich die Beobachtungen nur so deuten, daß der Einfluß der Erschütterungen überhaupt klein sein muß.

Einfluß der Temperatur. Wenn die ausführlichen Temperaturmessungen in Zusammenhang mit dem Gang der Taschenuhren gesetzt werden, so läßt sich kein Einfluß der Temperaturvorgänge finden, solange der tägliche Gang daraufhin untersucht wird. Die Einwirkungen innerhalb eines Tages sind zu verschiedenartig, zusammengesetzt aus der Tagestemperatur mit ihren Schwankungen, der mittleren Nachttemperatur und schließlich dem Übergangsgebiet von Tag zu Nacht.

Aus diesem Grunde haben wir den Stand der Taschenuhren zweimal am Tage aufgenommen. Da die Kontrollen bei Beginn und bei Schluß der Arbeitszeit stattfanden, vermochten sie das Ziel, die Trage- und die Nachtzeiten voneinanderzutrennen, nicht vollständig zu erreichen. Wir wandten deshalb ein extrapolatorisches Verfahren an, die wahren Gänge in der Nacht zu bestimmen. Da die Temperaturschreiber die Möglichkeit geben, die Zeit, in der die Uhr getragen wurde, von der Zeit, während der sie abgelegt war, zu trennen, da weiter die Gänge während der Tragezeiten durch die beiden Kontrollen festgelegt waren, so lassen sich die Stände extrapolieren, die an den Grenzen zwischen Trage- und Nachtzeiten herrschten, wodurch die Bestimmung des Ganges während der Nacht ermöglicht wird. Daß wir durch dieses Verfahren die genauen Werte für die nächtlichen Gänge erhalten, verhindert die thermische Nachwirkung. Um von ihrem Einfluß ein Bild zu geben, haben wir einige Taschenuhren am Tage öfters kontrolliert. Das Ergebnis ist aus Abb. 9 ersichtlich. Nach dem Ablegen der Uhren stellt sich nicht gleichzeitig mit der tieferen Nachttemperatur der dieser zugehörige Gang ein, sondern der Gang ändert sich allmählich. Bei verschiedenen Uhren tritt der Übergang in verschieden starkem Maße auf. Dennoch ist das eingeschlagene Verfahren geeignet, den wahren Gängen angenäherte Werte zu ergeben. Die Trennung der Gänge während des Tragens und während der Nacht gibt einen Einblick in die Kompensation der Unruhe. Wir zeigen einige Befunde in Abb. 10, wobei für beide Zeitabschnitte getrennt die Zahl der Gänge für mehrere Stufen der Ganggröße gegeben sind. Es bietet sich ein sehr verschiedenes Bild, einmal ist die Kompensation aufs beste erreicht, dann wieder zeigen sich kleinere oder größere Abweichungen zwischen den Gängen im Tragen und des Nachts.

Einen zahlenmäßigen Zusammenhang zwischen Temperaturen und Gängen für die Tragezeiten fanden wir nicht, ein Befund, der durch die Wirkung der Temperaturschwankungen verständlich wird. Für die Nachtzeiten konnte man auf Grund der einfacheren Verhältnisse erwarten, einen Zusammenhang finden zu

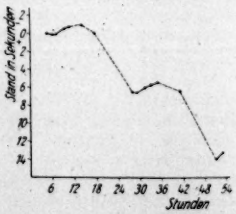

Abb. 9. Gangkurve bei häufiger Beobachtung.
Ausgezogene Linien: Uhr getragen.
Gestrichelte Linien: Uhr abgelegt.

können, zumal auch die Erschütterungen für diese Zeitspanne fortfallen. Vielfach war auch eine Abhängigkeit des Ganges von der Temperatur festzustellen, wie es Abb. 11 für zwei Uhren zeigt. Der wahrscheinlichkeitstheoretische, linear

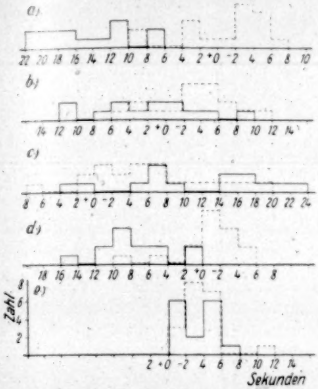

Abb. 10. Verteilung der Tages- und Nachtgänge einiger Taschenuhren. Ausgezogene Linien: Uhren getragen. Gestrichelte Linien: Uhren abgelegt.

angenommene Zusammenhang ist durch die Geraden gekennzeichnet, seine Strammheit ist recht groß. Bei anderen Uhren ist die Streuung der Gangwerte so groß, daß sich kein klarer Zusammenhang ergibt.

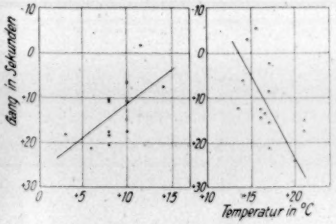

Abb. 11. Nächtliche Gänge zweier Taschenuhren in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Temperaturbeobachtungen zusammenfassend kommen wir also zu dem Ergebnis, daß sich die Einwirkung der Temperatur in starkem Maße bemerkbar machen kann, daß sich aber ein maßstäblicher Zusammenhang zwischen Temperatur und Gang nur in den einfachsten Fällen angeben läßt. Dabei sei erwähnt, daß die jahreszeitlichen Schwankungen in ihrem Einfluß auf den Gang derselben Uhr noch nicht erfaßt sind.

Einfluß der Lage. Eine Beobachtungsreihe von vier Wochen sollte den Einfluß der Lage der Taschenuhr in der Westentasche auf den Gang feststellen. Dazu wurden einige Uhren mit einer Haltevorrichtung versehen, durch die sie in der Lage Bügel oben gehalten wurden. Ein Unterschied gegen die Leistungen der Uhren unter gewöhnlichen Verhältnissen ergab sich nicht.

Zusammenfassung. Bei der Beobachtung von Taschenuhren im Gebrauch wurden langfristige Gangänderungen festgestellt, deren Kenntnis für die Beurteilung der Gangleistungen der Uhren wesentlich ist. Die Bedingungen ihres Auftretens wurden untersucht, in Verbindung damit wurde auf das Verhältnis von Gang und Gangänderung zu Gangschwankungen eingegangen. Für die gründliche Kennzeichnung einer Taschenuhr genügt auf Grund der Beobachtungsergebnisse nicht allein der mittlere tägliche Gang und die Größe der Gangschwankungen, sondern es müssen auch Angaben gemacht werden über die Gangänderungen, die Dauer der Gangzeiten und Gangsprünge.

Die Wirkung der Erschütterungen wurde gering befunden; die Temperatur übt dagegen oft einen wesentlichen Einfluß aus, wobei die Gangwerte aber so stark streuen, daß sich zahlenmäßige Zusammenhänge nur in wenigen Fällen angeben lassen. Für die Größe der Gangschwankungen ist jedenfalls der Fertigungszustand des Werkes von größter Bedeutung.

Die Beobachtungen wurden bei den Uhrenfabriken Gebr. Junghans AG. in Schramberg im Schwarzwald durchgeführt. Aus den Reihen ihrer Angestellten und Arbeiter waren die Versuchsteilnehmer ausgesucht, die durch ihre große Bereitwilligkeit die Arbeit außerordentlich erleichterten. Ihnen, zugleich den Leitern und Meistern im Taschenuhrwerk wissen die Verfasser besonderen Dank. Die Taschenuhren der Sorte 1 stellte die Firma Junghans zur freien Verfügung. Für das große Entgegenkommen danken die Verfasser Herrn Generaldirektor Helmut Junghans verbindlichst.

Die Taschenuhren der Sorte 2 stellte die Uhrenfabrik AG. in Glashütte in Sachsen zur Verfügung, wofür ihr die Verfasser ebenfalls sehr danken.

Der Anstoß zu den Arbeiten wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (früher Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft) gegeben. Für die Unterstützung der Vorarbeiten sowie für die Gewährung eines Stipendiums an den Zweitgenannten der Verfasser sei hier deren Dank zum Ausdruck gebracht.

(Eingegangen 19. September 1935.)

Beeinflussung des Ramaneffektes von Flüssigkeiten durch zwischenmolekulare Wirkungen.

Von Wolfgang Buchheim[1]).

1. Einleitung.

Der Ramaneffekt ist in zahlreichen Untersuchungen zur Erforschung des Aufbaues der Moleküle herangezogen worden. Er vermag die Ultrarotspektroskopie insofern zu ergänzen, als die im Ultraroten nicht aktiven Eigenschwingungen der Moleküle im Ramaneffekt häufig aktiv sind. Durch die Untersuchung von Intensität und Polarisation einzelner Ramanlinien werden wichtige Unterlagen für die Identifizierung der ihnen zugrunde liegenden Molekülschwingungen mit den vom theoretischen Standpunkt aus zu erwartenden Eigenschwingungen beigebracht. Es hat den Anschein, als könnte durch eine nähere Erforschung der individuellen, von Linie zu Linie oft sehr verschiedenen Linienbreite, aus den Verschiebungen der Linien auf der Frequenzskala beim Übergang vom gasförmigen Zustand der Streusubstanz zum flüssigen oder kristallinen, aus der Abhängigkeit der relativen Intensitäten von beigemischten Substanzen Gewinn für die Erkenntnis zwischenmolekularer Wirkungen gezogen werden. Da die Streuspektren von Flüssigkeiten verhältnismäßig leicht zu beobachten sind, liegt auf diesem Gebiete einiges Erfahrungsmaterial schon vor. An Untersuchungen, die in dieser Richtung gehen, seien hier nur die von Woodward (1) über Ramaneffekt und Dissoziation, die von Gerlach (2) und E. H. L. Meyer (3) über die Beeinflussung der Ramanbanden des Wassers durch Zusätze, die von Salant und Sandow (4) und Sutherland (5) über das Verhalten des Ramaneffektes bei der Verflüssigung von Gasen genannt.

Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen erhebt sich die Frage, in welchem Maße der Ramaneffekt auch durch andere künstliche Mittel, etwa äußere elektrische Felder, zu beeinflussen wäre. Wie im allgemeinen nicht jede sich im Ramaneffekt anzeigende Molekülschwingung ultrarotaktiv zu sein braucht, so gilt auch das Umgekehrte: Es gibt ultrarotaktive Schwingungen, die im Ramaneffekt nicht aufzufinden sind. Die Frage ist, ob in starken elektrischen Feldern diese „verbotenen" Linien erscheinen. Vom theoretischen Standpunkte ist das Fehlen dieser Linien unter gewöhnlichen Umständen durch die Annahme gewisser Symmetrien der streuenden Moleküle und deren Eigenschwingungen erklärlich (6); es fragt sich also, ob derartige Symmetrien durch die Deformation der Moleküle durch elektrostatische Kräfte aufgehoben und damit verbotene Linien hervorgerufen werden können, und welche Größenordnung für deren Intensität in Abhängigkeit von der Feldstärke zu erwarten ist. Der theoretische Teil dieser Arbeit befaßt sich zunächst mit der Abschätzung von Wirkungen, die ein homogenes, elektrisches Feld auf das Ramanspektrum ausüben sollte. Wenn auch das Ergebnis zeigt, daß mit denjenigen äußeren Feldern, die die Durchschlagsfestigkeit von Flüssigkeiten zuläßt (einige 10^5 V/cm), sich keine nachweisbaren Effekte erzielen lassen, so beansprucht es doch eine gewisse Bedeutung für die starken elektrischen Felder, die nach unseren jetzigen Vorstellungen im Innern einer Dipolmoleküle oder Ionen enthaltenden Flüssigkeit herrschen müssen. Die Feldstärken, denen die nächsten Nachbarn dieser Dipolmoleküle oder Ionen ausgesetzt sind, betragen das 100—1000fache der stärksten äußeren Feldstärken; obgleich sie, selbst für den Ausdehnungsbereich von Molekülen, merklich inhomogen sind, durften sich Schlüsse auf die Größenordnung der im Ramanspektrum auftretenden Effekte vom homogenen Felde her ohne Bedenken übertragen lassen.

Zusammenhängend mit der Frage, in welchem Umfange Linienverbote durch elektrostatische Wirkungen im Innern der Substanz aufgehoben werden können, erhebt sich die allgemeinere Frage nach Intensitätsänderungen durch zwischenmolekulare Wirkungen überhaupt. Hier sind durch Beobachtungen des Kerreffektes von binären Mischungen Anhaltspunkte gegeben. Man weiß, daß sich die Messungen des Kerreffektes von Flüssigkeitsgemischen so deuten lassen, als ob die Polarisierbarkeitsverhältnisse beim einzelnen Molekül stark von seiner Umgebung, dem Lösungsmittel, abhängen (7, 8), und wird so auf die Frage geführt, wie eine derartige Abhängigkeit sich theoretisch bei der Ramanstreuung auswirken sollte. Will man andererseits den Unterschied im Kerreffekt zwischen Gas und Flüssigkeit als Folge einer gewissen Ordnung der Moleküle in der Flüssigkeit auffassen, so ergibt sich ebenfalls vom theoretischen Standpunkte aus die Möglichkeit, daß gewisse Schwingungen in der Flüssigkeit stärker behindert sind als andere, was sich in gleicher Weise im Ramaneffekt auswirken sollte. In der vorliegenden Arbeit sollte, mehr qualitativ als quantitativ befriedigend, festgestellt werden, ob Effekte dieser Art von der theoretisch zu erwartenden Größenordnung vorhanden sind.

1) Leipziger Dissertation.

2. Theoretischer Teil.

a) Allgemeines.

Der Kerreffekt fordert in Übereinstimmung mit der bei der Streuung des Lichtes auftretenden Verbreiterung der unverschobenen Streulinie (Rayleighlinie) die Annahme, daß die Polarisierbarkeit des einzelnen Moleküls durch ein elektrostatisches Feld oder eine elektromagnetische Welle in Abhängigkeit von den Komponenten der Feldstärke im allgemeinen durch einen Tensor darzustellen ist. Es gibt für jede Lage des Moleküls im Raume 3 aufeinander senkrechte Richtungen, in denen der Vektor $\mathfrak{M}$ des induzierten elektrischen Momentes der Richtung nach übereinstimmt mit dem Vektor $\mathfrak{F}$ der induzierenden Feldstärke:

$$\left.\begin{array}{llll} \mathfrak{M}_1 = \alpha_1 \cdot \mathfrak{F}_1 & \mathfrak{F}_1 \perp \mathfrak{F}_2 & \alpha_2 > 0 & \\ \mathfrak{M}_2 = \alpha_2 \cdot \mathfrak{F}_2 & \mathfrak{F}_2 \perp \mathfrak{F}_3 & \alpha_1 > 0 & \\ \mathfrak{M}_3 = \alpha_3 \cdot \mathfrak{F}_3 & \mathfrak{F}_3 \perp \mathfrak{F}_1 & \alpha_3 > 0\,. & \end{array}\right| \quad (1)$$

Der Wert α der Polarisierbarkeit ist im allgemeinen in diesen 3 Hauptrichtungen der Polarisierbarkeit verschieden (3 verschiedene „Hauptwerte" des Tensors der Polarisierbarkeit, $\alpha_1 \neq \alpha_2 \neq \alpha_3$). Das Moment $\mathfrak{M}$ mit den Komponenten M_x, M_y, M_z wird dann in Abhängigkeit vom Feldvektor $\mathfrak{F}$ mit den Komponenten F_x, F_y, F_z dargestellt durch:

$$\left.\begin{array}{l} M_x = \alpha_{xx} \cdot F_x + \alpha_{xy} \cdot F_y + \alpha_{xz} \cdot F_z \\ M_y = \alpha_{xy} \cdot F_x + \alpha_{yy} \cdot F_y + \alpha_{yz} \cdot F_z \\ M_z = \alpha_{xz} \cdot F_x + \alpha_{yz} \cdot F_y + \alpha_{zz} \cdot F_z\,. \end{array}\right| \quad (2)$$

Die Koeffizienten α_{xx} usw. hängen hierbei noch von der Orientierung des Moleküls zu den Koordinatenrichtungen ab.

Die Zusammenhänge zwischen $\mathfrak{M}$ und $\mathfrak{F}$ lassen sich veranschaulichen durch ein „Tensorellipsoid" mit den Hauptachsenlängen $\frac{1}{\sqrt{\alpha_1}}, \frac{1}{\sqrt{\alpha_2}}$ und $\frac{1}{\sqrt{\alpha_3}}$ (9) (Polarisierbarkeitsellipsoid).

Für die Intensität des unverschoben gestreuten Lichtes sind die Werte α_1, α_2, α_3 maßgebend. Bei kugelsymmetrischen Molekülen ($\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha$) ist die Streuintensität proportional dem Quadrate des induzierten elektrischen Momentes; im allgemeinen ist sie, über sehr viele unregelmäßig orientierte Moleküle gemittelt, gegeben durch:

$$\left.\begin{array}{l} I = \text{konst} \cdot (15 A^2 + \frac{7}{6} B) \\ A = \frac{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3}{3} \\ B = (\alpha_1 - \alpha_2)^2 + (\alpha_2 - \alpha_3)^2 + (\alpha_3 - \alpha_1)^2\,. \end{array}\right| \quad (3)$$

Hierbei ist angenommen, daß das eingestrahlte Licht linear polarisiert ist und das gestreute Licht senkrecht zur Einfallsrichtung und Polarisationsrichtung beobachtet wird. A ist die mittlere Polarisierbarkeit, proportional der Molrefraktion der Substanz.

Für das theoretische Verständnis des Ramaneffektes ist es vorteilhaft, sich vorzustellen, daß die Komponenten der Polarisierbarkeit α_{xx}, α_{xy} usw. in Gleichung (2) von der jeweiligen Anordnung der Atomkerne im Molekül abhängen und periodischen Schwankungen unterliegen, wenn die Kerne Schwingungen um ihre Gleichgewichtslage ausführen (10). Ist eine derartige Schwingung eine der Eigenschwingungen des Kerngerüstes des Moleküls, so kann die Schwingungsweite q, etwa die Auslenkung eines der beteiligten Kerne aus seiner Gleichgewichtslage, angesetzt werden mit

$$q = q_0 \cdot \cos(2\pi \nu_0 t + \varphi) \quad (4)$$

(q_0, die vorläufig unbestimmte Amplitude, ν_0 die betreffende Eigenfrequenz).

Unter der Annahme, daß die Tensorkomponenten α_{xx}, α_{xy} usw. in der Nähe ihrer Normalwerte (Kernschwingungen unangeregt) entwickelt werden können in der Form

$$\left.\begin{array}{l} \alpha_{xx} = \alpha^0_{xx} + \frac{\partial \alpha_{xx}}{\partial q} \cdot q \\ \alpha_{xy} = \alpha^0_{xy} + \frac{\partial \alpha_{xy}}{\partial q} \cdot q \text{ usw.} \end{array}\right| \quad (5)$$

erhalten wir für jede dieser Größen einen zeitunabhängigen und einen periodischen Anteil, z. B.

$$\alpha_{xx} = \alpha^0_{xx} + \frac{\partial \alpha_{xx}}{\partial q} \cdot q_0 \cdot \cos(2\pi \nu_0 t + \varphi)\,. \quad (6)$$

Hierbei läßt sich durch geeignete Wahl der Koordinatenrichtungen immer erreichen, daß

$$\alpha^0_{xy} = \alpha^0_{xz} = \alpha^0_{yz} = 0\,,$$

oft sogar auch, daß zugleich

$$\frac{\partial \alpha_{xy}}{\partial q} = \frac{\partial \alpha_{xz}}{\partial q} = \frac{\partial \alpha_{yz}}{\partial q} = 0\,.$$

Setzt man die Ausdrücke Gleichung (6) in Gleichung (2) ein, so findet man, daß eine Welle von der Frequenz ν und der Amplitude $\mathfrak{F}_0$

$$\mathfrak{F} = \mathfrak{F}_0 \cdot \cos 2\pi \nu t \quad (7)$$

ein Moment $\mathfrak{M}$ induziert, daß in 3 verschiedene Glieder mit verschiedener Periode zerfällt (10):

$$\mathfrak{M} = \mathfrak{M}_\nu + \mathfrak{M}_{\nu - \nu_0} + \mathfrak{M}_{\nu + \nu_0}, \quad (8)$$

nämlich erstens in das mit der Frequenz ν schwingende Moment $\mathfrak{M}_\nu$ mit den Komponenten:

$$\left.\begin{aligned} M_{\nu,x} &= (F_{0x}\cdot\alpha^0_{xx} + F_{0y}\cdot\alpha^0_{xy} + F_{0z}\cdot\alpha^0_{xz})\cdot\cos 2\pi\nu t \\ M_{\nu,y} &= (F_{0x}\cdot\alpha^0_{xy} + F_{0y}\cdot\alpha^0_{yy} + F_{0z}\cdot\alpha^0_{yz})\cdot\cos 2\pi\nu t \\ M_{\nu,z} &= (F_{0x}\cdot\alpha^0_{xz} + F_{0y}\cdot\alpha^0_{yz} + F_{0z}\cdot\alpha^0_{zz})\cdot\cos 2\pi\nu t \end{aligned}\right| \quad (9)$$

zweitens in den mit der Frequenz $\nu - \nu_0$ schwingenden Anteil $\mathfrak{M}_{\nu-\nu_0}$ mit den Komponenten:

$$\left.\begin{aligned} M_{\nu-\nu_0,x} &= \frac{1}{2}\cdot\left(F_{0x}\cdot\frac{\partial\alpha_{xx}}{\partial q} + F_{0y}\cdot\frac{\partial\alpha_{xy}}{\partial q} + F_{0z}\cdot\frac{\partial\alpha_{xz}}{\partial q}\right)\cdot q_0\cdot\cos 2\pi(\nu-\nu_0)t - \varphi \\ M_{\nu-\nu_0,y} &= \frac{1}{2}\left(F_{0x}\cdot\frac{\partial\alpha_{xy}}{\partial q} + F_{0y}\cdot\frac{\partial\alpha_{yy}}{\partial q} + F_{0z}\cdot\frac{\partial\alpha_{yz}}{\partial q}\right)\cdot q_0\cdot\cos 2\pi(\nu-\nu_0)t - \varphi \\ M_{\nu-\nu_0,z} &= \frac{1}{2}\left(F_{0x}\cdot\frac{\partial\alpha_{xz}}{\partial q} + F_{0y}\cdot\frac{\partial\alpha_{yz}}{\partial q} + F_{0z}\cdot\frac{\partial\alpha_{zz}}{\partial q}\right)\cdot q_0\cdot\cos 2\pi(\nu-\nu_0)t - \varphi \end{aligned}\right| \quad (10)$$

und drittens in den entsprechenden, mit der Frequenz $\nu + \nu_0$ schwingenden Anteil $\mathfrak{M}_{\nu+\nu_0}$ mit der gleichen Amplitude wie $\mathfrak{M}_{\nu-\nu_0}$. Das Moment $\mathfrak{M}_\nu$ gibt Anlaß zu einer Streustrahlung der gleichen Frequenz ν wie das einfallende Licht (Rayleighstreuung), das Moment $\mathfrak{M}_{\nu-\nu_0}$ zu einer solchen von niederer Frequenz (Ramanstreuung, Stokessche Linie) und das Moment $\mathfrak{M}_{\nu+\nu_0}$ zu einer solchen von höherer Frequenz (Antistokessche Ramanlinie).

Wie die Intensität der Rayleighstreuung in Gleichung (3) durch eine Mittelung über alle möglichen Orientierungen der Moleküle erhalten wird, so ergibt sich die Intensität der Ramanstreuung in der entsprechenden Weise zu

$$\left.\begin{aligned} I_{\nu-\nu_0} &= \text{const}\cdot(15A'^2 + \frac{7}{6}B') \\ A' &= \frac{\alpha'_1+\alpha'_2+\alpha'_3}{3}\cdot q_0 \\ B' &= [(\alpha'_1-\alpha'_2)^2 + (\alpha'_2-\alpha'_3)^2 + (\alpha'_3-\alpha'_2)^2]\cdot q_0^2 \end{aligned}\right| \quad (11)$$

α'_1, α'_2, α'_3 bedeuten hierbei die Hauptwerte des Tensors

$$\left|\begin{matrix} \frac{\partial\alpha_{xx}}{\partial q} & \frac{\partial\alpha_{xy}}{\partial q} & \frac{\partial\alpha_{xz}}{\partial q} \\ \frac{\partial\alpha_{xy}}{\partial q} & \frac{\partial\alpha_{yy}}{\partial q} & \frac{\partial\alpha_{yz}}{\partial q} \\ \frac{\partial\alpha_{xz}}{\partial q} & \frac{\partial\alpha_{yz}}{\partial q} & \frac{\partial\alpha_{zz}}{\partial q} \end{matrix}\right| \quad (12)$$

α'_1, α'_2, α'_3 können, im Gegensatz zu α_1, α_2, α_3 auch von verschiedenem Vorzeichen sein (6).

Die Quantentheorie ändert und vervollständigt das bisher Angegebene insofern, als sie:

1. für die Schwingungsamplitude q_0, deren Betrag nach dem bisherigen unbestimmt bleibt, und für deren höhere Potenzen gewisse charakteristische Werte angibt, die „Übergangsmomente" zwischen den stationären Zuständen der Kernschwingungen; z. B. für q_0 in Gleichung (4)

$$q_0 = \text{const}\cdot\sqrt{\frac{hn}{8\pi^2 m\nu_0}} \quad (13)$$

h Planckschen W.-Qu., m die mit der Schwingung verknüpfte reduzierte Masse, n eine ganze Zahl. Die Konstante hängt von der Definition der Schwingungsamplitude ab und kann durch geeignete Festlegung derselben zu 1 gemacht werden;

2. indem sie die Oberschwingungen des induzierten Momentes $\mathfrak{M}$, die zu $\mathfrak{M}_{\nu-\nu_0}$ und $\mathfrak{M}_{\nu+\nu_0}$ durch Berücksichtigung der Glieder höherer Ordnung in der Entwicklung der α nach q sowie einer Anharmonizität von q hinzutreten würden, durch Übergänge zwischen dem Grundzustand und den höheren angeregten Zuständen ersetzen würde; statt der harmonischen Obertonfrequenzen tritt die Reihe der „Termdifferenzen" auf (Korrespondenzprinzip);
3. indem sie die Intensität der einzelnen Anteile der Streustrahlung proportional setzt der Zahl der Moleküle, die sich im Anfangszustand der betreffenden zugeordneten Übergänge befinden.

1. Wird im folgenden berücksichtigt.

2. Hat keine Bedeutung, wenn man sich auf den Ramaneffekt 1. Ordnung beschränkt, d. h. nur Übergänge zwischen benachbarten stationären Zuständen bei harmonischen Kernschwingungen in Betracht zieht.

3. Ändert an der bisherigen Darstellung nichts, wenn man von den Antistokesschen Linien des Streuspektrums absieht.

b) Wirkungen eines homogenen elektrischen Feldes auf das Ramanspektrum eines zweiatomigen Moleküls.

Um die Wirkung elektrischer Felder auf die Ramanstreuung abzuschätzen, behandeln wir als einfachstes Beispiel, das alles Wesentliche zeigt und auch bereits die Größenordnung der Effekte gibt, ein Molekül mit 2 ungleichen Atomen in einem homogenen elektrischen Felde von der Feldstärke E. Ein derartiges Molekül kann nur eine einzige Schwingung, nämlich die der Kerne gegeneinander bei unverändertem Schwerpunkt ausführen und zeigt daher im Ramaneffekt bei monochromatischer Anregung je eine blauverschobene und rotverschobene Ramanlinie (HCl, HBr (4)). Das Molekül ist zu charakterisieren durch seine beiden Kernmassen m_1 und m_2, durch die Polarisierbarkeit α_1 in Richtung der Kernverbindungslinie und diejenige α_2 senkrecht dazu, durch den Gleichgewichtsabstand r_0 der Kerne und die Eigenfrequenzen ν_0 der Kernschwingung, ferner durch sein Dipolmoment μ. α_1 und α_2 sind abhängig zu denken vom jeweiligen Kernabstand.

Die klassische Bewegungsgleichung der Kerne lautet, wenn wir, wie stets im folgenden, von den Wirkungen einer Rotation des ganzen Moleküls absehen:

$$\left.\begin{aligned} &m\ddot{q} + m\omega_0^2 q = 0 \\ &q = r - r_0 \\ &\omega_0 = 2\pi\nu_0 \\ &\frac{1}{m} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}. \end{aligned}\right| \qquad (14)$$

Dieses entspricht der Annahme, daß die Bindung der Atome aneinander in der Nähe des Gleichgewichtsabstandes r_0 durch ein „elastisches Potential"

$$U = \tfrac{1}{2} m\omega_0^2 \cdot q^2 \qquad (15)$$

beschrieben werden kann.

Für das Folgende legen wir die Annahme zugrunde, daß die die Kernmassen bewegenden Kräfte unter dem Einflusse eines elektrostatischen Feldes $\mathfrak{E}$, mit den Komponenten E_1 in Richtung der Molekülachse und E_2 senkrecht zu dieser, zu beschreiben sind durch ein Zusatzpotential:

$$V = -\mu E_1 - \tfrac{1}{2}(\alpha_1 E_1^2 + \alpha_2 E_2^2), \qquad (16)$$

so daß die gesamte Energie des Moleküls im Felde $\mathfrak{E}$ gegeben ist durch

$$P = \frac{1}{2} m\dot{q}^2 + U + V, \quad \dot{q} = \frac{dq}{dt}. \qquad (17)$$

Die oben gemachte Annahme ist weder empirisch noch theoretisch irgendwie gestützt; an sich ist es denkbar, daß die Bindungsfestigkeit, die durch die Ladungswolke der Elektronen gegeben ist, infolge der Polarisation dieser Ladungswolke durch das Feld geändert wird und damit auch die Schwingungsfrequenz. Die Annahme soll nur besagen, daß diese Wirkung hier für gering erachtet wird gegenüber derjenigen, die infolge der Abhängigkeit der elektrischen Energie V in Gleichung (16) von q auf die Kernschwingung ausgeübt wird.

Entwickelt man V in der Nähe des Gleichgewichtsabstandes r_0 der Kerne nach q:

$$\left.\begin{aligned} V = &-E_1\Big(\mu_0 + \frac{\partial\mu}{\partial q}\cdot q + \frac{1}{2}\frac{\partial^2\mu}{\partial q^2}\cdot q^2\Big) \\ &-\frac{E_1^2}{2}\Big(\alpha_1^0 + \frac{\partial\alpha_1}{\partial q}\cdot q + \frac{1}{2}\frac{\partial^2\alpha_1}{\partial q^2}\cdot q^2\Big) \\ &-\frac{E_2^2}{2}\Big(\alpha_2^0 + \frac{\partial\alpha_2}{\partial q}\cdot q + \frac{1}{2}\cdot\frac{\partial^2\alpha_2}{\partial q^2}\cdot q^2\Big), \end{aligned}\right| \qquad (18)$$

so ergibt sich als Bewegungsgleichung statt Gleichung (14)

$$\left.\begin{aligned} &m\ddot{q} = -\frac{\partial}{\partial q}(U+V) \\ \text{oder}\quad &m\ddot{q} + \Big(m\omega_0^2 - \frac{\partial^2\mu}{\partial q^2}\cdot E_1 - \frac{1}{2}\frac{\partial^2\alpha_1}{\partial q^2}E_1^2 - \frac{1}{2}\frac{\partial^2\alpha_2}{\partial q^2}E_2^2\Big)\cdot q = E_1\cdot\frac{\partial\mu}{\partial q} + \frac{E_1^2}{2}\cdot\frac{\partial\alpha_1}{\partial q} + \frac{E_2^2}{2}\cdot\frac{\partial\alpha_2}{\partial q}. \end{aligned}\right| \qquad (19)$$

Die Lösung lautet:

$$\left.\begin{aligned} q &= \bar{q} + q_0\cdot\cos(\omega t + \varphi) \\ \bar{q} &= \frac{E_1\cdot\frac{\partial\mu}{\partial q} + \frac{E_1^2}{2}\cdot\frac{\partial\alpha_1}{\partial q} + \frac{E_2^2}{2}\cdot\frac{\partial\alpha_2}{\partial q}}{m\omega_0^2 - E_1\cdot\frac{\partial^2\mu}{\partial q^2} - \frac{E_1^2}{2}\cdot\frac{\partial^2\alpha_1}{\partial q^2} - \frac{E_2^2}{2}\cdot\frac{\partial^2\alpha_2}{\partial q^2}} \\ \omega &= \sqrt{\omega_0^2 - \frac{E_1}{m}\cdot\frac{\partial^2\mu}{\partial q^2} - \frac{E_1^2}{2m}\cdot\frac{\partial^2\alpha_1}{\partial q^2} - \frac{E_2^2}{2m}\cdot\frac{\partial^2\alpha_2}{\partial q^2}} \end{aligned}\right| \qquad (20)$$

In Gleichung (19) und Gleichung (20) ist, da es sich um statische Wechselwirkungen handelt, für $\frac{\partial^2\mu}{\partial q^2}$, $\frac{\partial^2\alpha_1}{\partial q^2}$ usw. der Wert dieser Größen für die Frequenz o einzusetzen.

Es ergibt sich also:

1. eine Veränderung des Gleichgewichtsabstandes der Kerne um den Betrag $\bar{q}$;
2. eine Verstimmung der Schwingungsfrequenz, die von der Feldstärke E und von der Orientierung des Moleküls zum Felde abhängig ist.

Für die Streuung vieler regellos orientierter Moleküle unter dem Einfluß des gleichen Feldes $\mathfrak{E}$ sollte also eine Unschärfe der Ramanaufspaltung, eine Verbreiterung der Ramanlinien zu erwarten sein. Voraussetzung ist, daß das Feld nicht so stark ist, daß eine merkliche Orientierung der Moleküle eintritt;

3. eine Schwerpunktsverschiebung der Ramanlinie, wegen des Auftretens von Gliedern mit E_1^2 und E_3^2 im Ausdruck für ω. Sie ergibt sich als besonders groß, wenn $\frac{\partial^2 \alpha_1}{\partial q^2}$ und $\frac{\partial^2 \alpha_2}{\partial q^2}$ gleiches Vorzeichen haben.

Nimmt man die Glieder mit E_1, E_1^2, E_2^2 im Wurzelausdruck für ω in Gleichung (20) als klein an gegen ω_0^2 und entwickelt die Wurzel nach ihnen, so findet man für die Breite $\Delta\omega$ der Linie

$$\Delta\omega = \frac{E}{2m} \cdot \frac{1}{\omega_0} \cdot \frac{\partial^2 \mu}{\partial q^2}. \tag{21}$$

Für die Schwerpunktsverschiebung $\delta\omega$ ergibt sich unter der Annahme

$$\frac{\partial^2 \alpha_1}{\partial q^2} = \frac{\partial^2 \alpha_2}{\partial q^2}$$

$$\delta\omega = -\frac{E^2}{4m} \cdot \frac{1}{\omega_0} \cdot \frac{\partial^2 \alpha_1}{\partial q^2}. \tag{22}$$

Der veränderte Gleichgewichtsabstand sollte zu einer veränderten Streuintensität der Ramanstreuung Anlaß geben. Der für diese maßgebende Tensor Gleichung (12) lautet im feldfreien Falle:

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial \alpha_1}{\partial q} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial \alpha_2}{\partial q} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial \alpha_2}{\partial q} \end{vmatrix}, \tag{23}$$

im Felde $\mathfrak{E}$ dagegen:

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial \alpha_1}{\partial q} + \frac{\partial^2 \alpha_1}{\partial q^2} \cdot \bar{q} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial \alpha_2}{\partial q} + \frac{\partial^2 \alpha_2}{\partial q^2} \cdot \bar{q} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial \alpha_2}{\partial q} + \frac{\partial^2 \alpha_2}{\partial q^2} \cdot \bar{q} \end{vmatrix}. \tag{24}$$

Es ändert sich also unter dem Einfluß des Feldes die mittlere Polarisierbarkeit A' in Gleichung (11) um den Betrag:

$$\Delta A' = \frac{1}{3}\left(\frac{\partial^2 \alpha_1}{\partial q^2} + 2\frac{\partial^2 \alpha_2}{\partial q^2}\right) \cdot \bar{q} \cdot q_0 \tag{25}$$

und die Anisotropie um

$$\Delta B' = 4\left(\frac{\partial \alpha_1}{\partial q} - \frac{\partial \alpha_2}{\partial q}\right)\left(\frac{\partial^2 \alpha_1}{\partial q^2} - \frac{\partial^2 \alpha_2}{\partial q^2}\right) \cdot q_0^2. \tag{26}$$

Es handelt sich nun um die Ermittlung der Größenordnung für die Abstandsänderung $\bar{q}$, für die Linienverbreiterung $\Delta\omega$ und die Schwerpunktsverschiebung $\delta\omega$. Die Werte der Differentialquotienten

$$\frac{\partial \mu}{\partial q}, \quad \frac{\partial \alpha_1}{\partial q}, \quad \frac{\partial \alpha_2}{\partial q}, \quad \frac{\partial^2 \mu}{\partial q^2}, \quad \frac{\partial^2 \alpha_1}{\partial q^2}, \quad \frac{\partial^2 \alpha_2}{\partial q^2}$$

kennen wir im einzelnen Falle nicht, weder für ein statisches Feld noch für eine beliebige Anregungsfrequenz. Wir müssen daher mit plausiblen Annahmen versuchen, wenigstens die Größenordnungen mit einiger Sicherheit anzugeben.

Aus dem Verhältnis der Intensitäten von Rayleighstreuung und Ramanstreuung läßt sich das Verhältnis von $\frac{\partial \alpha}{\partial q} \cdot q_0$ zur optischen Polarisierbarkeit α größenordnungsmäßig ermitteln. Für ein streuendes Gas gilt:

$$\frac{I_{\nu - \nu_0}}{I_\nu} \approx \frac{\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)^2 \cdot q_0^2}{\alpha^2}. \tag{27}$$

$I_{\nu-\nu_0}$ ist die Intensität der rotverschobenen Ramanlinie, I_ν diejenige der Rayleighlinie. q_0 hat den quantentheoretischen Wert Gleichung (13). $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)^2$ steht für einen Mittelwert aus Produkten $\frac{\partial \alpha_{xx}}{\partial q} \cdot \frac{\partial \alpha_{yy}}{\partial q}$ usw.

Aus Intensitätsvergleichen von Weiler würde folgen, daß man für eine Frequenz ν des optischen Gebietes, die weit von einer Resonanzfrequenz der Elektronenwolke entfernt ist, anzunehmen hätte

$$\frac{\partial \alpha}{\partial q} \cdot q_0 \sim \frac{1}{10}\alpha. \tag{28}$$

Mit den bekannten Größenanordnungen von 10^{-24} cm³ für α und 10^{-9} cm für q_0 folgt daraus:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial q} \sim 10^{-16}\ \text{cm}^2. \tag{29}$$

Nehmen wir weiterhin an, daß

$$\frac{\partial^2 \alpha}{\partial q^2} \cdot q_0^2 \sim \frac{1}{10} \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial q} \cdot q_0 \tag{30}$$

eine Annahme, die durch die sehr geringe Intensität der Ramanstreuung 2. Ordnung (Ober- und Kombinationsfrequenzen) wohl gestützt ist.

Entsprechend Gleichung (27) ist die Intensität des 1. Obertones bei harmonischer Bindung gegeben durch

$$I_{\nu - 2\nu_0} \sim I_{\nu - \nu_0} \cdot \frac{\left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial q^2}\right)^2 \cdot q_0^4}{\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)^2 \cdot q_0^2}, \tag{31}$$

wobei $\left(\frac{\partial^2\alpha'}{\partial q^2}\right)^2$ wieder einen Mittelwert über Produkte der Art $\frac{\partial^2\alpha_{xx}}{\partial q^2}\cdot\frac{\partial^2\alpha_{yy}}{\partial q^2}$ usw. bedeutet.

Aus Gleichung (31) ergibt sich

$$\frac{\partial^2\alpha}{\partial q^2}\sim 10^{-8}\,\text{cm}, \tag{32}$$

wobei sich $\frac{\partial^2\alpha}{\partial q^2}$ wieder auf eine Frequenz des optischen Gebietes bezieht.

Wir wollen weiterhin annehmen, daß die so abgeschätzten Größenordnungen für $\frac{\partial\alpha}{\partial q}$ und $\frac{\partial^2\alpha}{\partial q^2}$ die gleichen bleiben, wenn wir zum elektrostatischen Feld übergehen.

Wir haben nun die Größenordnungen von $\frac{\partial\mu}{\partial q}$ und $\frac{\partial^2\mu}{\partial q^2}$ ausfindig zu machen. Mit den Vorstellungen über polare Molekeln und polare Bindung dürfte verträglich sein, anzunehmen, daß

$$\frac{\partial\mu}{\partial q}\cdot q_0\sim\frac{1}{10}\mu\,\text{bis}\,\frac{1}{2}\mu\sim 10^{-19}\,\text{bis}\,10^{-18}\,\text{abs.Einh.} \tag{33}$$

μ bedeutet das permanente Dipolmoment von der Größenordnung 10^{-18} abs. Einh. (9).

Nimmt man z. B. in Molekülen wie CO_2 oder CS_2 zwei sich gegenseitig kompensierende, in der Richtung der Bindungen $C=O$ bzw. $C=S$ liegende Dipolmomente an, so erhält man für die Größe $\frac{\partial\mu}{\partial q}\cdot q_0$ der „Deformationsschwingung" Fig. 2c, die ultrarotaktiv sein sollte, die Größenordnung 10^{-19}. Aus Messungen der Absolutintensität des ultraroten Spektrums sind andererseits für HCl und HBr für $\frac{\partial\mu}{\partial q}\cdot q_0$ Werte von $\frac{3}{4}\mu$ abgeleitet worden (11).

Über die Größe $\frac{\partial^2\mu}{\partial q^2}$ gibt das Intensitätsverhältnis von Grund- und 1. Oberschwingungsbande bei der ultraroten Absorption Auskunft. Es verhalten sich die mittleren Extinktionskoeffizienten für die Grundbande, α_g und die Oberschwingungsbande α_o

$$\frac{\alpha_g}{\alpha_o}\sim\frac{\left(\frac{\partial\mu}{\partial q}\cdot q_0\right)^2}{\left(\frac{\partial^2\mu}{\partial q^2}\cdot q_0^2\right)^2} \tag{34}$$

(s. Anhang).

Nach den Messungen von Imes (12) würde sich für dieses Verhältnis bei HCl etwa der Wert 0,14 ergeben, d. h.

$$\frac{\partial^2\mu}{\partial q^2}\cdot q_0^2\sim\frac{1}{2}\cdot\frac{\partial\mu}{\partial q}\cdot q_0. \tag{35}$$

Aus Gleichung (33) und Gleichung (35) folgt dann für HCl oder HBr

$$\frac{\partial\mu}{\partial q}\sim 10^{-9}\,\text{abs.Einh.}\qquad\frac{\partial^2\mu}{\partial q^2}\sim 10^{-1}\,\text{abs.Einh.} \tag{36}$$

Mit diesen Größenordnungen für $\frac{\partial\mu}{\partial q}$, $\frac{\partial^2\mu}{\partial q^2}$, $\frac{\partial\alpha}{\partial q}$ und $\frac{\partial^2\alpha}{\partial q^2}$ ergibt sich für ein Feld von 100000 V/cm und das Molekül HCl für die Schwerpunktsverschiebung der Ramanlinien der Flüssigkeit gegenüber denen der gasförmigen Substanz

$$\delta\omega=-\frac{E^2}{2m\omega_0}\cdot\frac{\partial^2\alpha}{\partial q^2}\sim 10^5\,\text{sec}^{-1} \tag{37}$$

und für die Breite Gleichung (21)

$$\Delta\omega=-\frac{E}{m\omega_0}\cdot\frac{\partial^2\mu}{\partial q^2}\sim 10^9\,\text{bis}\,10^{10}\,\text{sec}^{-1} \tag{38}$$

($\omega_0=2\pi\nu_0$ hat für eine Schwingung $\nu_0=3000\,\text{cm}^{-1}$ den Betrag $5{,}4\cdot 10^{14}\,\text{sec}^{-1}$).

Gleichung (37) und Gleichung (38) auf Wellenlängenunterschiede im optischen Gebiet umgerechnet ergibt für die Linienbreite Gleichung (38):

$$\Delta\lambda\sim 10^{-2}\,\text{ÅE}. \tag{39}$$

und für die Schwerpunktsverschiebung Gleichung (37):

$$\delta\lambda\sim 10^{-6}\,\text{ÅE}. \tag{40}$$

Für die Änderung $\bar{q}$ des Kernabstandes im unangeregten Zustand erhält man

$$\bar{q}\sim 10^{-4}\,\text{ÅE}. \tag{41}$$

Diese Ergebnisse haben für das zugrunde gelegte Molekül mit 2 ungleichen Atomen selbst keine praktische Bedeutung, denn derartige Moleküle haben ein Dipolmoment, und dieses bewirkt, daß innere (molekulare) elektrostatische Felder jede elektrische Einwirkung von außen, der durch die Durchschlagsfestigkeit der Substanz eine Grenze gesetzt ist, um das 10^2- bis 10^3fache übertreffen. Die hier gegebene Abschätzung überträgt sich aber in den Größenordnungen auf kompliziertere, aber dipollose Moleküle, für die derartige zwischenmolekulare Wirkungen von geringer Bedeutung sein dürften, z. B. auf das CS_2-Molekül. Die Ergebnisse Gleichung (39) und Gleichung (40) besagen, daß für Verhältnisse, in denen zwischenmolekulare elektrostatische Wirkungen überhaupt keine Rolle spielen, vom theoretischen Standpunkt aus die Effekte der Verbreiterung und Schwerpunktsverschiebung der Ramanlinien durch äußere elektrische Kräfte weit unterhalb der Grenze des Beobachtbaren liegen sollten.

Tatsächlich konnten an der Streuung von flüssigem Schwefelkohlenstoff unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes von 100000 V/cm nach

unveröffentlichten Versuchen von H. Gaertner im Leipziger Physikalischen Institut keine nachweisbaren Veränderungen festgestellt werden.

Das in diesem Abschnitt eingeschlagene Verfahren ist der Verallgemeinerung auf beliebige mehratomige Moleküle mit mehreren Eigenfrequenzen fähig. Dabei sind die sog. Normalkoordinaten, deren jeder sich eine Eigenfrequenz des Kerngerüstes zuordnen läßt, die geeigneten Parameter, die Rolle von q in der vorangegangenen Abschätzung zu übernehmen. Durch sie läßt sich der Grad des Angeregtseins der Eigenschwingungen am einfachsten beschreiben und der Einfluß eines elektrostatischen Feldes auf die Gleichgewichtslage und die Schwingung der Kerne vollständig ausdrücken, sofern man von der Orientierung des Moleküls durch das Feld absehen kann (μE und $\frac{\alpha}{2} E^2$ klein gegen kT). Die Ergebnisse sind qualitativ die gleichen wie beim zweiatomigen Molekül, und da es hier nur auf die Ermittlung von Größenordnungen ankommt, wird mit einer Durchführung für kompliziertere Moleküle nichts Neues gewonnen.

b) Übergang zu den inneren elektrostatischen Feldern in Dipolflüssigkeiten. Linienverbreiterung durch Resonanz.

Nach den Ergebnissen Gleichung (39) und Gleichung (40) erscheint es aussichtslos, durch äußere Felder irgendeine beobachtbare Einwirkung auf das Streuspektrum hervorzurufen. Den Abschätzungen dürfte aber eine gewisse theoretische Bedeutung für die inneren Felder in Flüssigkeiten und Kristallen zukommen. Unter inneren Feldern sind die elektrostatischen zu verstehen, die Dipolmoleküle und Ionen in ihrer nächsten Umgebung hervorrufen. Diese Feldstärken sind von der Größenordnung 10^7 bis 10^8 V/cm. Obgleich derartige Felder selbst für den Ausdehnungsbereich von Molekülen schon als inhomogen gelten müssen, wollen wir die Annahme machen, daß ihre Wirkung auf die Lichtzerstreuung qualitativ und größenordnungsmäßig die gleiche ist wie die eines homogenen Feldes auf einzelne, in keiner Wechselwirkung miteinander stehende Moleküle.

Für eine Feldstärke E, die das 1000fache der im Abschnitt a zur Abschätzung herangezogenen beträgt und die als obere Grenze für das innere Feld gelten darf, erhalten wir nach Gleichung (37) und Gleichung (38):

$$\left.\begin{aligned} \delta\omega &= -\frac{E^2}{2m\omega_0}\cdot\frac{\partial^2\alpha}{\partial q^2} \sim 10^{11}\,\mathrm{sec}^{-1} \\ \Delta\omega &= \frac{E}{m\omega_0}\cdot\frac{\partial^2\mu}{\partial q^2} \sim 10^{12}\text{ bis }10^{13}\,\mathrm{sec}^{-1}, \end{aligned}\right| \quad (42)$$

d. h. es ergibt sich bezogen auf die Frequenz ν_0 einer Moleküleigenschwingung von etwa 3000 cm^{-1} für die Schwerpunktsverschiebung $\delta\nu$ der Ramanlinie und ihre Verbreiterung $\Delta\nu$

$$\frac{\delta\nu}{\nu_0} \sim 10^{-3} \qquad \frac{\Delta\nu}{\nu_0} \sim 10^{-2}\text{ bis }10^{-1}. \quad (43)$$

Umgerechnet auf Wellenlängenänderungen im optischen Gebiet hat die Schwerpunktsverschiebung einen Betrag

$$\delta\lambda \sim 1\,\text{ÅE} \quad (44)$$

und die Linienverbreiterung einen solchen von

$$\Delta\lambda \sim 10\,\text{ÅE}. \quad (45)$$

Neben dieser elektrostatisch bedingten Verbreiterung ist vom theoretischen Standpunkte aus noch eine solche zu erwarten, die durch Resonanz bei gewissen Eigenschwingungen der Moleküle hervorgerufen wird, und zwar bei ultrarotaktiven. Theoretisch sollte hier eine Verbreiterung dadurch bewirkt werden, daß diese Schwingungen nach klassischer Anschauung mit der Aussendung elektromagnetischer Wechselfelder von gleicher Frequenz verbunden sind, die bei dichter Packung der Moleküle auf die Nachbarmoleküle mit merklicher Intensität zu wirken vermögen und so eine Art Koppelung der Moleküle untereinander stiften. Diese Koppelung sollte bewirken, daß bei einer großen Anzahl gleicher Moleküle die betreffende Eigenfrequenz ihren scharfen Wert verliert und in eine Vielzahl eng benachbarter Eigenfrequenzen aufspaltet, also eine diffuse Linie sowohl in ultraroter Absorption als auch im Ramaneffekt ergibt. Die Verbreiterung, die durch diese Wirkungen hervorgerufen werden sollte, läßt sich abschätzen (s. Anhang) zu

$$d\nu \sim \frac{n}{4\pi^2}\cdot\frac{\left(\frac{\partial\mu}{\partial q}\right)^2}{ma^3\nu_0 c^2} \left(\sim 10^2\,\mathrm{cm}^{-1}\text{ für }HCl\text{ flüssig}\right) \quad (46)$$

a bedeutet den kleinsten Abstand zweier Moleküle in der Flüssigkeit, n die ungefähre Zahl der unmittelbaren Nachbarn eines Moleküls, c die Lichtgeschwindigkeit, m die reduzierte Masse und ν_0 die Frequenz der Eigenschwingung in Wellenzahlen.

Vom theoretischen Standpunkte aus wäre also folgendes zu erwarten:

1. Die Ramanspektren flüssiger Substanzen zeigen eine charakteristische Verbreiterung entsprechender Linien von der Größenordnung Gleichung (45) im Vergleich zur gasförmigen Substanz. Diese Verbreiterung kann theoretisch ihren Grund haben
   a) in elektrostatischen Wechselwirkungen bei Dipolsubstanzen,

b) in einer Resonanzerscheinung, die ultrarotaktiven Schwingungen eigentümlich ist und auch bei Substanzen ohne permanentes Dipolmoment im flüssigen wie im kristallinen Zustand vorkommen kann.

2. Derartige verbreiterte Linien zeigen, da es sich in beiden Fällen um eine Unschärfe der Schwingungsfrequenz handelt, einen gleichmäßigen Depolarisationsgrad über die gesamte Linienbreite hinweg. Dadurch sollten sie sich charakteristisch von solchen Linien unterscheiden, deren Verbreiterung auf Rotation zurückgeht, in Analogie zu den bei der Rayleighstreuung auftretenden Verhältnissen.
3. Die Breite dieser Linien hängt nicht von der Temperatur der Streusubstanz ab. Hierdurch sollte sich der Effekt ebenfalls von einer Verbreiterung durch Rotation unterscheiden, die mit zunehmender Temperatur zunehmen müßte.
4. Die Breite ist empfindlich gegen Konzentrationsänderungen der Streusubstanz, weil die Dipolkräfte stark mit der Entfernung der Moleküle voneinander abnehmen.
5. Dipolsubstanzen zeigen im festen und flüssigen Zustand eine Verschiebung des Schwerpunktes ihrer Ramanlinien gegenüber dem gasförmigen Zustand von der Größenordnung Gleichung (37). Über die Richtung der Verschiebung läßt sich nichts aussagen, sie kann im allgemeinen für einzelne Eigenschwingungen des Moleküls charakteristisch sein oder auch fehlen.
6. Bei Verdünnung der Streusubstanz mit einem unpolaren Lösungsmittel zeigt sich die Lage des Linienschwerpunktes konzentrationsabhängig. In jedem einzelnen Falle sollte sich der Schwerpunkt derjenigen Stelle mit zunehmender Verdünnung nähern, die er für den gasförmigen Zustand der Streusubstanz innehat.

In einer Reihe von Arbeiten sind die Verbreiterungen untersucht worden, die die Rayleighsche Streulinie in verschiedenen Flüssigkeiten zeigt (13–18). Insbesondere zeigt der Depolarisationsgrad ein charakteristisches Verhalten. Die Rayleighlinie besteht nach diesen Untersuchungen in einem scharf ausgeprägten intensiven Kern von einigen Hundertsteln ÅE. Breite und geringem Depolarisationsgrad und einer nicht immer symmetrischen Verbreiterung, deren Weite mit der optischen Anisotropie der streuenden Moleküle zunimmt (17a, b) und die stark depolarisiert ist. Auch bei Einstrahlung mit zirkular polarisiertem Licht zeigt sich nach Hanle (18) ein charakteristischer Unterschied zwischen dem Kern und den „Flügeln": Der Kern ist gleichsinnig mit dem eingestrahlten Licht polarisiert, die Flügel entgegengesetzt.

Diese Befunde sind in Übereinstimmung mit dem, was theoretisch zu erwarten steht, wenn man sich vorstellt, daß die Moleküle infolge der Temperaturbewegung unregelmäßige Drehbewegungen ausführen. Diese müssen sich in einer Art Stoßverbreiterung desjenigen Anteiles der Rayleighstreuung äußern, der von der optischen Anisotropie der Moleküle herrührt [s. den Ausdruck Gleichung (3) für die Intensität der Rayleighstreuung]. Man kann diesen Effekt als verwaschene Rotationsstruktur ansprechen, verwaschen deshalb, weil die Häufigkeit der Zusammenstöße die Aussendung scharfer Rotationslinien wie im Gas unmöglich macht.

Eine entsprechende Rotationsverbreiterung sollte vom theoretischen Standpunkt aus auch bei den Ramanlinien auftreten, und zwar sollte statt der optischen Anisotropie des Moleküls, wie beim Rayleigheffekt, hier diejenige der betreffenden Moleküleigenschwingung maßgebend sein, d. h. die Anisotropie des Tensors

$$\begin{array}{ccc} \frac{\partial \alpha_{xx}}{\partial q_i} & \frac{\partial \alpha_{xy}}{\partial q_i} & \frac{\partial \alpha_{xz}}{\partial q_i} \\ \frac{\partial \alpha_{xy}}{\partial q_i} & \frac{\partial \alpha_{yy}}{\partial q_i} & \frac{\partial \alpha_{yz}}{\partial q_i} \\ \frac{\partial \alpha_{xz}}{\partial q_i} & \frac{\partial \alpha_{yz}}{\partial q_i} & \frac{\partial \alpha_{zz}}{\partial q_i} \end{array}.$$

Analog zu den bei der Rayleighstreuung auftretenden Verhältnissen könnte man es verstehen, wenn auch die Ramanlinien einen stark depolarisierten „Hof" zeigen würden, dessen Breite mit steigender Temperatur zunehmen sollte.

An bisher gesammelten Erfahrungen liegen insbesondere zahlreiche Angaben über „diffuse", „verbreiterte" oder „verwaschene" Linien vor. Es dürfte allerdings in zahlreichen Einzelfällen noch eine eingehende Untersuchung notwendig sein, inwieweit derartige Verbreiterungen nicht durch zufällige Benachbarung schwächerer Linien im Spektrum vorgetäuscht werden, sondern wirklich in einer Unschärfe der betreffenden Moleküleigenschwingung ihren Grund haben, wie es z. B. bei der Schwingung des $CHCl_3$ von 760 cm^{-1} der Fall ist. Nach den von K. F. W. Kohlrausch (19) gesichteten und zusammengestellten Angaben über die Ramanspektren hat es den Anschein, als wären bei Dipolsubstanzen verbreiterte Linien weit häufiger als bei dipollosen. So hat z. B. der unpolare Tetrachlorkohlenstoff sehr scharfe Ramanlinien im Vergleich zu den Dipolsubstanzen Wasser (2, 3) oder Ammoniak (20). Flüssiges Ammoniak zeigt, nach

Daure (20) und Bhagavantam (21), mehrere diffuse Linien, die jedenfalls stärker verbreitert sind als die mit gleicher Anordnung von Daure aufgenommenen Linien des verflüssigten Methans von 2908 cm^{-1}. Bei einigen einfach gebauten Dipolsubstanzen wird von verschiedenen Beobachtern übereinstimmend angegeben, daß stark verbreiterte Linien neben scharfen auftreten; in einigen Fällen konnte nachgewiesen werden, daß die Verwaschenheit bei verschiedenen einander entsprechenden Ramanlinien verschiedener Anregungsfrequenz wiederkehrt und so als Eigenschaft der diesen Linien gemeinsam zugrunde liegenden Molekülschwingung gelten darf. Kohlrausch (22), Venkateswaran (23) und Bhagavantam finden übereinstimmend die Schwingung von 1454 cm^{-1} bei Methylalkohol verbreitert gegenüber den anderen Ramanlinien, ebenso die Schwingung des Bromoforms von 657 cm^{-1}. Die entsprechende Schwingung des Chloroforms von 760 cm^{-1} zeigt, nach übereinstimmendem Befund mehrerer Autoren (24, 26), ebenfalls die charakteristische Verwaschenheit, was auch wir bestätigt fanden. Venkateswaran (23) macht allgemein die Feststellung, daß bei den Fettsäuren die meisten Ramanlinien gegenüber denen des Benzols oder Tetrachlorkohlenstoffs verbreitert sind.

Alle die zuletzt genannten Stoffe sind Dipolsubstanzen. Auf dem oben angegebenen Wege: Bestimmung der Depolarisationsverhältnisse bei genügend hoher Dispersion, Ermittlung der Temperaturabhängigkeit und der Konzentrationsabhängigkeit der Verbreiterung, sollte es möglich sein, in den einzelnen Fällen zu entscheiden, ob es sich um Rotationseffekte oder zwischenmolekulare Wirkungen handelt. Der Vergleich mit dem ultraroten Absorptionsspektrum gibt die Möglichkeit, zu prüfen, inwieweit Resonanz eine Rolle spielt. So erscheint z. B. die stark verbreiterte Schwingung $\nu = 760$ cm^{-1} bei $CHCl_3$ auch im Ultraroten als breiter Absorptionsstreifen. Andererseits wäre eine genauere Kenntnis der Linienbreite auch bei dipollosen Stoffen wie Methan, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol des Vergleiches halber wichtig.

Mit den theoretischen Erwartungen über Linienverbreiterungen bei Dipolsubstanzen stehen im Einklang die Beobachtungen von Salant und Sandow (4) an gasförmigem und flüssigem Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff. Im flüssigen Zustande zeigen diese Substanzen merklich breitere Ramanlinien als im gasförmigen.

Vielleicht erhält die von Gerlach (2) beobachtete Verschärfung der Intensitätsmaxima der Wasser-Ramanbanden bei Zusatz von dissoziierenden Salzen mit dem oben Entwickelten eine Erklärung. Theoretisch sollte durch die Ausrichtung der Wassermoleküle durch das Ionenfeld in der Umgebung der Ionen die Unregelmäßigkeit der Orientierung der Wasserdipole zueinander verringert werden, was die Linienverbreiterung herabsetzen sollte. (Das Verhältnis $\frac{\mu E}{kT}$ hat für Dipole in unmittelbarer Nähe von Ionen für gewöhnliche Temperatur den Wert 10 bis 20, das entspricht einer nahezu vollständigen Ausrichtung.)

Bei einer Reihe von Stoffen, deren Ramanstreuung vom gasförmigen wie vom flüssigen Zustande aufgenommen wurde, konnten Unterschiede der Ramanaufspaltung zwischen beiden Aggregatzuständen festgestellt werden (Tabelle I). In den meisten Fällen nimmt die Moleküleigenfrequenz ab, wenn die Substanz verflüssigt wird. Die relative Änderung $\frac{\Delta\nu}{\nu}$ beträgt bei unpolaren Stoffen nach den bisherigen Erfahrungen höchstens einige Promille, bei polaren Substanzen ist sie durchweg größer und beträgt einige Prozent, in einzelnen Fällen sogar über 10 Proz.

Tabelle I.

Aufspaltungsänderungen im Ramaneffekt beim Übergang von Flüssigkeit zu Gas nach Braune-Engelbrecht (31) und Sutherland (5).

	ν (Gas)	$\Delta\nu$	$\frac{\Delta\nu}{\nu} \cdot 100$
a) Unpolare Substanzen.			
Wasserstoff	4149	13	0,31
Stickstoff	2331	1	0,04
Sauerstoff	1555	3	0,19
Methan	2915	6	0,21
	3022	1	0,03
	3072	1	0,03
Stickoxydul	1282	0,5	0,04
Kohlendioxyd	1285	0	0
	1387	0	0
b) Polare Substanzen.			
Wasser	3655	235	6,4
Salzsäure	2886	86	3,0
Bromwasserstoff	2558	71	3,2
Schwefeldioxyd	1154	8	0,7
Ammoniak	3334	34	1,0
Phosphortrichlorid	523	12	2,3
Arsentrichlorid	422	17	4,0
Zinntrichlorid	382	22	5,8
Quecksilberchlorid	355	41	11,5
Quecksilberbromid	220	25	11,3
Arsentribromid	287	14	0,4
Blausäure	2089	— 9	— 0,4
	855	— 40	— 4,7
Essigsäure	1820	150	8,3
	2955	15	0,6
Schwefelwasserstoff	2615	37	1,4

$\Delta\nu$ bezeichnet die Differenz: $\nu_{Gas} - \nu_{Flüssigkeit}$

Sutherland (5) weist darauf hin, daß diese Linienverschiebung besonders groß bei diffusen Linien zu sein scheine. Für unpolare Stoffe liegt sie im allgemeinen noch innerhalb der Fehlergrenzen der Frequenzbestimmung.

Die bisher hierzu versuchten Erklärungen lassen den großen Betrag der Verschiebung bei Dipolstoffen kaum verstehen. Nach Breit und Salant (26) ergibt sich bei einer Berücksichtigung der Lorenz-Lorentzkräfte für den flüssigen Zustand zwar eine Frequenzerniedrigung gegenüber dem gasförmigen, sie beträgt aber nur den 50. Teil der von Salant und Sandow (4) bei Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff beobachteten. Die Auflockerung der Atombindung, die nach der Wellenmechanik bei sehr enger Benachbarung der Moleküle eintreten sollte, müßte sich ebenfalls durch eine Frequenzänderung der Moleküleigenschwingungen in dem beobachteten Sinne anzeigen. Nach Cremer und Polanyi (27) beträgt dieser Effekt bei Wasserstoff H_2 theoretisch 0,1 Proz. (empirisch 0,25 Proz.), bei Chlorwasserstoff 0,2—0,4 Proz. (2,8—4,2 Proz. empirisch). Man kann hiernach sagen, daß der Effekt größenordnungsmäßig nur bei unpolaren Molekülen zu verstehen ist.

Die Größe der Differenz bei polaren Stoffen sollte hiernach ihren Grund in den elektrostatischen Wirkungen der Dipolfelder haben. Nach den oben angegebenen Abschätzungen erscheint ein Effekt von diesen Größenordnungen bei polaren Substanzen verständlich. Ob er die von Cremer und Polanyi abgeschätzten Wirkungen tatsächlich um eine Zehnerpotenz übertrifft, ist durch unsere Abschätzung naturgemäß nicht zu entscheiden. Insbesondere bleibt zu prüfen, ob bei Feldstärken der in Frage kommenden Größenordnung nicht eine Auflockerung der Atombindung infolge der starken Polarisation, die hier unberücksichtigt blieb, Effekte zeitigt, die die hier abgeschätzten übertreffen.

d) Das Auftreten verbotener Ramanlinien unter dem Einfluß elektrischer Felder.

Das einfachste Molekül, das theoretisch im Ramaneffekt inaktive Eigenschwingungen haben sollte, ist ein solches von der Form XY_2 in gestreckter Anordnung, z. B. CS_2. Hier ist aus dem Fehlen des Dipolmomentes zu schließen, daß die Atome auf einer geraden Linie liegen.

Die Lage des Polarisierbarkeits-Ellipsoides ist in Fig. 1, die Eigenschwingungen sind in Fig. 2 dargestellt.

Die Schwingung c ist doppelt zu zählen, in der Zeichenebene und senkrecht dazu (zweifache Entartung). Die Schwingungen b und c sollten im Ramaneffekt 1. Ordnung inaktiv sein, d. h. die betreffenden Frequenzen selbst sollten im Ramanspektrum nicht auftreten. In der Entwicklung der Polarisierbarkeiten α_1 und α_2 (in Richtung der Molekülachse und senkrecht dazu) nach den Schwingungsamplituden von b und c, fehlen die linearen Glieder.

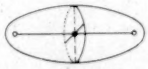

Fig. 1.

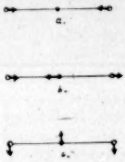

Fig. 2.

Ein homogenes elektrisches Feld $\mathfrak{E}$ wird, entsprechend der Abstandsänderung $\bar{q}$ beim zweiatomigen Molekül, eine Deformation des CS_2-Moleküls von der in Fig. 3 dargestellten Art bewirken.

In diesem Falle sind die Ursachen für das Fehlen der Frequenz ν_c im Ramaneffekt beseitigt: Die der Schwingung c in Fig. 2 entsprechende, in Fig. 4 dargestellte Schwingung hat nicht mehr die gleiche Symmetrie wie c, daher sollte die Grundfrequenz selbst im Ramaneffekt auftreten mit einer Intensität $I(\nu_c)$, die mit dem Quadrate der Feldstärke anwächst.

Fig. 3.

Fig. 4.

Zieht man zum Vergleich die Intensität $I(\nu_a)$ heran, mit der die im Ramaneffekt unter gewöhnlichen Verhältnissen aktive Schwingung a, Fig. 2, sich bemerkbar macht, ergibt sich eine Beziehung

$$\frac{I(\nu_c)}{I(\nu_a)} = \gamma \cdot E^2 \qquad (47)$$

für die der Koeffizient γ abgeschätzt wurde unter der die Rechnung sehr vereinfachenden Annahme, daß das Feld die in Fig. 3a dargestellte Richtung hat.

Wird E in absoluten elektrostatischen Einheiten ausgedrückt, so ergibt sich:

$$\gamma \sim 10^{-11} \tag{48}$$

E^2 hat für ein Feld von 100000 V/cm den Betrag etwa 10^5 el.-st. Einh. Daraus ist zu ersehen, daß die stärksten äußeren elektrischen Felder etwa tausendmal zu schwach sind, als daß sie verbotene Linien bei der Ramanstreuung hervorrufen könnten. Nach Versuchen von H. Gaertner und H. Ramm im Leipziger Institut haben sich bei CS_2 auch keine merklichen Spuren neuer Ramanlinien gezeigt.

Andererseits erscheint es, nach Gleichung (48) vom theoretischen Standpunkt aus möglich, daß innere Felder in Dipolsubstanzen in dieser Hinsicht beobachtbare Wirkungen hervorbringen. So wäre theoretisch folgendes zu erwarten:

1. Das Verschwinden von Ramanlinien bei Dipolsubstanzen, wenn diese mit unpolaren Stoffen gemischt werden. Hierdurch wird der mittlere Abstand der Dipole voneinander vergrößert, wodurch die gegenseitigen elektrostatischen Einwirkungen herabgesetzt werden.
2. Das Auftreten neuer Ramanlinien, wenn in polare oder unpolare Substanzen Ionen hineingebracht werden. Die elektrostatischen Wirkungen, die diese auf ihre Nachbarschaft ausüben, sollten hinreichend zur Aufhebung von Linienverboten sein.

Für die Kontraktion (bzw. Dilatation oder Verbiegung) des Moleküls ergibt sich unter dem Einfluß innerer Felder die Größenordnung 10^{-9} cm, d. h. die Änderung der Gleichgewichtsgruppierung ist von der gleichen Größenordnung wie die Schwingungsamplituden, die den Übergängen zwischen den stationären Zuständen der Kernschwingungen zukommen.

e) Änderungen der Intensitätsverteilung im Ramanspektrum bei Vermischung der Streusubstanz mit anderen Substanzen.

Mit dem im vorigen Abschnitt Behandelten hängt die Frage zusammen, in welchem Maße sich die Intensitäten der Ramanlinien relativ zueinander ändern, wenn ganz allgemein die Streusubstanz mit einer anderen gemischt wird. Einen theoretischen Anhaltspunkt gibt hierfür der Kerreffekt binärer Gemische. G. Otterbein (8) fand, daß die Molrefraktionen des Benzols in den Hauptachsenrichtungen des Polarisierbarkeitsellipsoides bei flüssigem reinem Benzol sich unterscheiden von denen des mit Hexan oder Tetrachlorkohlenstoff gemischten Benzols. Die mittlere Molrefraktion zeigt dagegen keinen Unterschied. Es ist, mit anderen Worten, die Anisotropie des Benzolmoleküls vom Lösungsmittel abhängig [vgl. auch Briegleb (7)].

Wenn die Hauptwerte des Tensors der optischen Polarisierbarkeit ein derartiges Verhalten zeigen, so liegt nach P. Debye die Vermutung nahe, daß auch der Tensor der Polarisierbarkeitsschwankungen Gleichung (12) eine Abhängigkeit von gleicher Größenordnung vom Lösungsmittel aufweist. Diese sollte sich, nach Gleichung (11), durch eine Änderung der Streuintensität im Ramaneffekt bemerkbar machen; unter der Annahme, daß sich der Tensor Gleichung (12) für die einzelnen Eigenschwingungen verschieden verhält, kann man erwarten, daß sich die Intensitäten der Ramanlinien relativ zueinander ändern, wenn die Streusubstanz verdünnt wird.

Die Intensität I einer Ramanlinie ist proportional

$$15\,A'^2 + \tfrac{7}{6}\,B' \quad \text{[siehe (11) und (12)]},$$

wobei A' das Mittel, B' die Anisotropie der Polarisierbarkeitsschwankung mißt. A' kann zufällig Null sein. Eine kleine Änderung δI infolge einer Änderung von A' und B' ist demnach gegeben durch

$$\delta I = \text{const}\,(30\,A' \cdot \delta A' + \tfrac{7}{6}\,\delta B'). \tag{49}$$

Die relative Intensitätsänderung durch

$$\frac{\delta I}{I} = \frac{30\,A' \cdot \delta A' + \tfrac{7}{6}\,\delta B'}{15\,A'^2 + \tfrac{7}{6}\,B'}. \tag{50}$$

Die Größen A' und B' und ihre Änderungen $\delta A'$ und $\delta B'$ sind nicht bekannt; unter der Voraussetzung, daß die relativen Änderungen von A' und B' größenordnungsmäßig die gleichen sind wie die von A und B, erhalten wir ein Maß für $\frac{\delta I}{I}$, indem wir $\delta A'$ durch δA, $\delta B'$ durch δB, A' durch A, B' durch B ersetzen, d. h. den Tensor der Polarisierbarkeitsschwankung durch denjenigen der Polarisierbarkeit selbst. Auf diese Weise ergibt sich für den Übergang von Benzol in Hexan zu Benzol in Tetrachlorkohlenstoff mit den von Otterbein (8) berechneten α-Werten:

$$\frac{\delta I}{I} = 0{,}012 \tag{51}$$

für den Übergang von reinem flüssigem Benzol zu Benzol in Hexan

$$\frac{\delta I}{I} = 0{,}006 \tag{52}$$

für den Übergang von dampfförmigem Benzol (Werte von Briegleb) zu Benzol in Hexan (Flüssigkeit):

$$\frac{\delta I}{I} = 0{,}090. \tag{53}$$

Zur gleichen Größenordnung für $\frac{\delta I}{I}$ gelangt man, wenn man in den Ausdruck Gleichung (50) für A' und B' die Ausdrücke in Gleichung (11) einsetzt, deren Größenordnungen nach den Abschätzungen im Abschnitt 2b bekannt sind, für $\delta A'$ und $\delta B'$ die Werte Gleichung (25) und Gleichung (26) benutzt, mit der Größenordnung von 10^{-9} cm, von $\bar{q}$, wie sie dem inneren Feld entspricht, d. h. unter dem Einfluß von Dipolwirkungen sind relative Änderungen der Streuintensität von mehreren Prozent theoretisch zu erwarten.

Für die Änderung des Intensitätsverhältnisses zweier Ramanlinien wird man daher, in günstigen Fällen, ebenfalls die Größenordnung von einigen Prozent erwarten dürfen. Dabei ist, der hier durchgeführten Abschätzung gemäß, abzusehen von Molekülen mit frei drehbaren Gruppen, bei denen, nach Mizushima, Morino und Higasi (28), der Einfluß des Lösungsmittels zu weit stärkeren Änderungen der Intensitätsverteilung im Ramanspektrum führen kann.

Die andere, auf S. 694 erwähnte Deutung der Verhältnisse beim Kerreffekt läßt vom theoretischen Standpunkte aus ebenfalls einen derartigen Effekt zu, ohne daß sich freilich die Möglichkeit einer leichten Abschätzung bietet.

3. Experimenteller Teil.

Die Aufgabe bestand darin, durch vergleichende Intensitätsmessungen an Ramanlinien festzustellen, ob sich bei Mischung der Streusubstanz mit anderen Stoffen Änderungen in der Intensitätsverteilung des Ramanspektrums zeigen.

a) Apparatur.

Die Anordnung war im wesentlichen die Woodsche, mit stehender Quecksilberdampflampe. Diese, nach Angaben von E. H. L. Meyer ausgeführt, erwies sich am praktischsten in der in Fig. 5 dargestellten Form. Der mittlere Teil R besteht aus einem 1 cm weiten Rohr, das mit einer Länge von 13,5 cm der eigentlich leuchtende Teil ist. Er ist in der bezeichneten Weise in den oberen, etwa 3 cm weiten Teil der Lampe eingeblasen, so daß eine Art Galerie zur Aufnahme des Quecksilbers entsteht. Die Stromzufuhr erfolgt durch die eingeschmolzenen Platinmanteldrahtelektroden E_1 und E_2. Die Zündung erfolgt stehend durch Induktorium. Hierzu ist eigens eine Elektrode E_3 in den oberen Teil eingeblasen, die zum Schutz der inneren Wand gegen die Wirkungen der Kathodenzerstäubung mit einer Glasmanschette M umgeben ist. Das Ganze besteht aus gewöhnlichem Glas und steht aufrecht in einem zylindrischen Kühler, ebenfalls aus Glas. Mit hinreichender Wasserkühlung brennt die Lampe mit 4 bis 8 Amp. stabil. Die Gesamtlänge beträgt 35,5 cm.

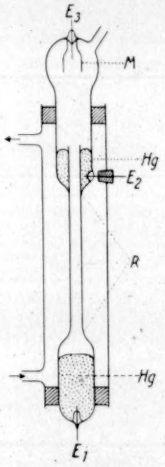

Fig. 5.

Es standen zur Verfügung ein Steinheil-Einprismenspektrograph mit einer Dispersion von etwa 80 ÅE/mm und ein Zeiß-Dreiprismenspektrograph mit Förster lingschem Prismensatz und einer Dispersion von 30 ÅE/mm im blauen Gebiete. Die Spaltbreite betrug 20 μ.

b) Verfahren des Intensitätenvergleichs.

Bei der Messung von Änderungen der Intensitätsverteilung kam es darauf an, auf photographischem Wege das Intensitätsverhältnis zweier Ramanlinien zu bestimmen. Die Linien lagen durchweg zwischen $\lambda = 4358$ ÅE und $\lambda = 4916$ ÅE und wurden möglichst eng benachbart gewählt.

1. Verfahren. Es seien z. B. A und B zwei derartige Linien. Es soll ermittelt werden, ob sich das Verhältnis $I_A : I_B$ der Intensitäten I_A und I_B ändert, wenn die die beiden Linien aussendende Substanz verdünnt wird. Zu diesem Zwecke wurde das Streuspektrum der reinen Substanz mit verschiedenen Belichtungszeiten, aber unter sonst gleichen Streubedingungen, zusammen mit dem Streuspektrum der Mischung auf eine gemeinsame Platte aufgenommen. Diese Reihe von Spektren wurde mittels eines Zeiß-Photometers mit gleicher konstanter Einstellung

photometriert. Die Konstanz wurde durch Wiederholung der ersten Photometrierung am Ende oder durch Photometrierung eines geeichten Schwärzungskeiles am Anfang und Ende geprüft.

Der Auswertung der Photometerkurven wurden zwei Annahmen zugrunde gelegt:

1. Die photographische Schwärzung, die Licht einer bestimmten Intensität I und einer Frequenz ν in einer Zeit t auf der Platte erzeugt, hängt nur ab vom Produkt $I \cdot t^k$ und von ν (k der Schwarzschildexponent $\gtrless 1$).
2. Die verglichenen Linien sind spektral so gelegen, daß von der Abhängigkeit der Schwärzung von ν bei gleichem Wert von $I \cdot t^k$ abgesehen werden kann.

Es sei A die intensivere der beiden Linien. Es wurden dann die Photometerausschläge F_A dieser Linie in den Spektren verschieden langer Belichtungszeit t als Funktion von t aufgetragen (Fig. 6). Das Verhältnis der in der Nähe von B gehört. Das Verhältnis der Linienintensitäten abzüglich des Untergrundes ist dann:

$$\varepsilon_1 = \frac{I'_B}{I'_A} = \frac{t_B^k - t_B'^k}{t_A^k - t_A'^k} = \frac{I_B}{I_A} \cdot \frac{1 - \left(\frac{t'_B}{t_B}\right)^k}{1 - \left(\frac{t'_A}{t_A}\right)^k} \qquad (56)$$

Ein Kriterium für die Güte des Verfahrens ist folgendes: Die so erhaltenen Verhältniswerte müssen sich für die Reihe von Spektren, die zur Festlegung der Kurve Fig. 6 dienten, als Konstanten ergeben. Fig. 7 zeigt, in welchem Maße dieses für die Agfa-Chromoisorapidplatte zutraf. Daß diese Konstanten die wahren Verhältniswerte angeben, ist damit nicht behauptet; es ist zu vermuten, daß infolge der Farbempfindlichkeit der Platte die Werte Gleichung (54) und Gleichung (55) vom wahren Intensitätsverhältnis um einen Faktor abweichen, der für die

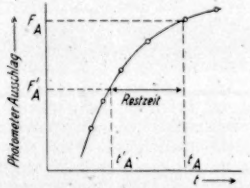

Fig. 6.

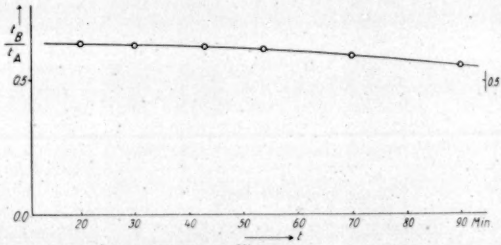

Fig. 7.

Absolutintensitäten der Linien A und B, gemessen durch den Photometerausschlag des Schwärzungsmaximums, bestimmt sich dann folgendermaßen: Die Zeit t_A, mit der beide Linien aufgenommen wurden, wird verglichen mit einer Zeit t_B, die nach der Kurve Fig. 7 dem Photometerausschlag F_B der Linie B zukommt. Für diesen Ausschlag gilt:

$$F_B = \Phi(I_B \cdot t_A^k) = \Phi(I_A \cdot t_B^k) \qquad (54)$$

t_B ist dabei durch die Gleichung $I_B \cdot t_A^k = I_A \cdot t_B^k$ definiert. Aus dieser Festsetzung folgt:

$$\frac{I_B}{I_A} = \left(\frac{t_B}{t_A}\right)^k. \qquad (55)$$

Intensitäten abzüglich des kontinuierlichen Untergrundes bestimmen sich entsprechend. Die dem Photometerausschlag F'_A des Untergrundes an der Stelle der Linie A nach dem Diagramm zukommende Zeit t'_A wird bestimmt; die Differenz $t_A^k - t_A'^k$ ist ein Maß für die relative Intensität der Linie A. Entsprechend wird die Zeit t'_B bestimmt, die zum Ausschlag des Untergrundes

Lage der Linien im Spektrum und für die Plattensorte charakteristisch ist (Annahme 2 nicht streng richtig). Trotzdem ist die Methode zur Feststellung von Änderungen des Intensitätsverhältnisses brauchbar.

2. Verfahren. Ein gewisses Maß für die Intensität einer Linie bietet unter Umständen auch die Differenz der Schwärzungen zwischen Linienmitte (Maximum der Schwärzung) und Untergrund. Im allgemeinen läßt sich die Schwärzung S als eine Funktion $\varphi(\xi)$ darstellen, wobei $\xi = I \cdot t^k$ die oben angegebene Bedeutung hat. Diese Funktion hat qualitativ den in Fig. 8 dargestellten Verlauf.

Ist die Belichtungszeit t so bemessen, daß sowohl für Untergrund als auch Spitzenintensität der zu vergleichenden Linien die ξ-Werte in das Intervall AB (Fig. 8) fallen, in dem die Funktion mit guter Annäherung durch eine Gerade dargestellt werden kann, so läßt sich

$$I' = \text{const}\,(S - S_u) \qquad (57)$$

setzen, und es kann das Verhältnis der

Intensitäten abzüglich des Untergrundes ausgedrückt werden durch

$$\varepsilon_2 = \frac{I'_A}{I'_B} = \frac{S' - S'_u}{S - S_u}. \qquad (58)$$

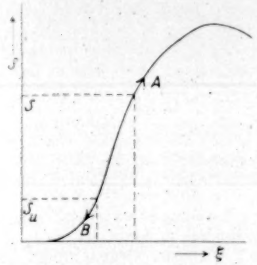

Fig. 8.

Die Werte ε_1 und ε_2 sollten übereinstimmen, wenn S innerhalb AB streng linear ansteigt. Eine Krümmung der Kurve im Sinne des Maximums bewirkt, daß $\varepsilon_2 < \varepsilon_1$ wird.

c) Ergebnisse.

1. Benzol-Hexan und Benzol-Chloroform. Untersucht wurden eingehend eine Mischung von Benzol und Hexan, 1 : 1 molar, und eine solche von Benzol und Chloroform, ebenfalls 1 : 1 molar, auf das Verhalten der beiden stärksten Ramanlinien des Benzols auf der langwelligen Seite der Quecksilberlinie $\lambda = 43$[illegible] ÅE hin. Dieses sind die beiden, ziemlich eng benachbarten Linien $\nu = 991\ \mathrm{cm}^{-1}$, angeregt durch $\lambda = 4358$ ÅE, und $\nu = 3060\ \mathrm{cm}^{-1}$, angeregt durch $\lambda = 4047$ ÅE.

Fig. 9 zeigt die nach dem 1. Verfahren unter der Annahme $k = 1$ (Schwärzung hängt nur vom Produkt ab) bestimmten Werte $I'_A = t_A - t'_A$ bzw. I'_B in Abhängigkeit von der Belichtungszeit. Diese hier als „Restzeit" bezeichnete Zeit ist diejenige, die eine definierte Vergleichsintensität (in diesem Falle diejenige der stärkeren Linie A) benötigt, um die Schwärzungsdifferenz zwischen Untergrund und Schwärzungsmaximum der betreffenden Linie durch Belichtung auszugleichen. Aus dem geradlinigen Ansteigen der „Restzeit" mit zunehmender Belichtungszeit (Fig. 9) ist zu schließen, daß k nicht merklich von 1 verschieden ist.

Trägt man die sich für die Mischungen ergebenden Restzeitwerte der Benzollinien derart in die Diagramme Fig. 9 ein, daß die Punkte auf den entsprechenden Geraden liegen, so zeigt sich, daß die Ordinaten eine seitliche Verschiebung gegeneinander aufweisen (s. Fig. 9). Diese Verschiebung wurde für zwei Aufnahmen der Benzol-Hexanstreuung (72 bzw. 120 Minuten Belichtungszeit, Fig. 9a), desgleichen für zwei Aufnahmen der Benzol-Chloroformstreuung von etwa 60 Minuten Belichtungszeit (Fig. 9b) gefunden.

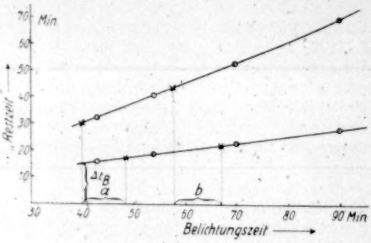

Fig. 9a.

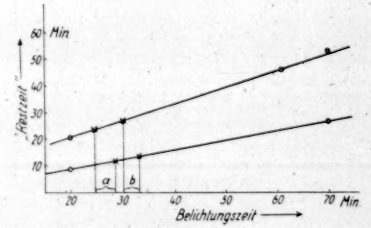

Fig. 9b.

Da wir nach dem Obigen den Schwarzschildexponenten zu $k = 1$ annehmen dürfen, läßt sich dieser Effekt nur auffassen als hervorgebracht durch eine Änderung des Intensitätsverhältnisses der beiden Linien. Unter „Intensitäten" sind hierbei die Intensitätsunterschiede zwischen Linienmitte und Untergrund zu verstehen.

Um ein Maß für die Abweichung des Intensitätsverhältnisses bei Benzolmischungen gegenüber reinem Benzol zu haben, vergleichen wir das Verhältnis der Restzeiten

$$r_1 = \frac{t'_B - t_B}{t'_A - t_A} \qquad (59)$$

einer Mischungsaufnahme mit

$$r_2 = \frac{\Delta t_B}{t'_A - t_A}, \qquad (60)$$

wobei Δt_B auf die im Diagramm Fig. 9a dargestellte Weise bestimmt wird. Mit anderen Worten: Wir betrachten die Änderung, die die Restzeit der schwächeren Linie erfahren hat gegenüber der Restzeit, die ihr bei ungeändertem Verhältniswert der Intensitäten und gleicher Restzeit der stärkeren Linie zukommen würde. Tabelle II gibt die zahlenmäßigen Ergebnisse.

Tabelle II.

	Belichtungszeit	r_1	r_2	$\frac{r_1 - r_2}{r_2} \cdot 100$
Benzol-Hexan. . . . a	72	0,569	0,510	$11,5 \pm 4,0$
b	160	0,517	0,465	$11,2 \pm 4,0$
Benzol-Chloroform a	60	0,502	0,452	$11,1 \pm 4,0$
b	60	0,489	0,442	$10,6 \pm 4,0$

Die Fehlergrenzen für r_1 und r_2 betragen $\pm$ 0,010.

In beiden Mischungen weist die Schwingung $\nu = 3060$ cm^{-1} eine Verstärkung der Streuintensität im Verhältnis zur Schwingung $\nu = 991$ cm^{-1} auf. Die angegebenen Fehlergrenzen beziehen sich auf die Unsicherheit in der Bestimmung des Untergrundes infolge der Kornschwankungen.

Dieses Ergebnis wurde nach dem 2. Verfahren für die Benzol-Hexanaufnahme a geprüft und qualitativ bestätigt gefunden. Indem die Relativintensitäten der Linien durch die Schwärzungsdifferenzen gemessen wurden, ergaben sich als entsprechende Werte

r_1'	r_2'	$\frac{r_1' - r_2'}{r_2'} \cdot 100$
$0,578 \pm 0,010$	$0,541 \pm 0,010$	$6,7 \pm 4,0$.

Das 2. Verfahren müßte auch quantitativ das gleiche Ergebnis wie das 1. liefern, falls die Schwärzung in dem betreffenden Bereich als lineare Funktion von Intensität und Belichtungszeit angesehen werden kann. Im vorliegenden Falle zeigte aber die Schwärzungskurve in dem in Frage kommenden Gebiete eine nicht zu vernachlässigende Krümmung. Die Abweichung von $\frac{r_1' - r_2'}{r_2'}$ gegenüber $\frac{r_1 - r_2}{r_2}$ nach geringeren Werten hin ist in Übereinstimmung mit dem, was infolge dieser Krümmung zu erwarten steht.

Ein Einwand dagegen, daß die so festgestellten Änderungen des Intensitätsverhältnisses etwas über Veränderungen der streuenden Benzolmoleküle aussagen, könnte darin erblickt werden, daß die anregenden Frequenzen für die beiden verglichenen Linien verschiedene sind und die anregenden Amplituden der einfallenden Strahlung im Innern der streuenden Flüssigkeit in den verglichenen Fällen nicht im selben Verhältnis zueinander stehen, weil die Dispersion des Gemisches eine andere als die der reinen Substanz ist. Dieser Effekt sollte jedoch nicht mehr als 1 Proz. der Änderung des Intensitätsverhältnisses ausmachen.

2. Tetrachlorkohlenstoff in Azeton bzw. Benzol. Es wurde das Verhalten der drei Linien des CCl_4 $\nu = 217$, 313 und 460 cm^{-1}, rotverschoben angeregt durch $\lambda = 4358$ ÅE, untersucht. Das Mischungsverhältnis war in beiden Fällen wieder 1 : 1 molar. Da hier aus optischen Gründen mit geringer Dispersion gearbeitet werden mußte, waren störende Lichthofwirkungen durch die Rayleighlinie nicht ganz zu vermeiden. Über die Verhältnisse bei der Azetonmischung kann daher nichts Sicheres gesagt werden: es hat den Anschein, daß ein Effekt von der Größe Tabelle II nicht auftritt. Dagegen zeigte sich bei der Benzolmischung eine merkliche Schwächung der Linie $\nu = 217$ cm^{-1}.

3. Chloroform in Benzol bzw. Hexan. Verglichen wurden miteinander die Linien $\nu = 667$ cm^{-1} und $\nu = 761$ cm^{-1} von $CHCl_3$, beide rotverschoben angeregt durch $\nu = 4358$ ÅE. Die zweite Linie fanden wir, in Übereinstimmung mit anderen Beobachtern, stark verbreitert. Die entsprechende von $\lambda = 4047$ ÅE rotverschoben angeregte Linie zeigt den gleichen Charakter. Eine sichere Beurteilung, ob hier eine Änderung der Intensitätsverteilung auftritt, war dadurch erschwert, daß die diffuse Linie im Verhältnis zu der sehr scharf erscheinenden Vergleichslinie nur geringe Photometerausschläge liefert. Es hat den Anschein, daß in einer Chloroform-Hexanmischung, 1 : 1 molar, die Mittenintensität der diffusen Linie auf Kosten der Linienbreite zunimmt. Die Streuung an einer Mischung 1 : 3 molar, die eine deutlichere Ausprägung dieses Effektes erwarten lassen sollte, läßt wiederum keine sichere Beurteilung zu, weil sich dann schwache Linien des Hexanspektrums, die in dem fraglichen Gebiet liegen, störend bemerkbar machen. Das gleiche gilt für eine Mischung mit Benzol.

Die diffuse Linie $\nu = 760$ cm^{-1}, rotverschoben angeregt durch $\lambda = 4358$ ÅE, wurde ferner auf ihre Polarisationsverhältnisse hin untersucht. Obgleich die Anordnung nicht gestattete, den genauen Wert des Depolarisationsgrades zu bestimmen (kein paralleles Einfallslicht, Prismensatz im Strahlengang), darf es als ausgeschlossen gelten, daß diese Linie aus einem Kern und einer Verbreiterung von unterschiedlichem Depolarisationsgrad besteht. Der Depolarisationsgrad ist vielmehr über die ganze Breite der Linie hinweg der gleiche.

4. Zusammenfassung.

I. Der theoretische Teil dieser Arbeit befaßt sich erstens mit der Abschätzung der Einflüsse, die ein elektrisches Feld vom theoretischen Standpunkte aus auf die Ramanstreuung haben sollte. Die Berechnung läßt sich exakt durchführen nur für homogene Felder. Es ergibt sich:

1. Daß die Ramanlinien eine mit wachsender Feldstärke zunehmende Verbreiterung zeigen sollten, die ihren Grund hat in einer Verstimmung der Molekülschwingungen infolge der Beeinflussung der Elektronenladungswolke durch das Feld. Diese Verbreiterung sollte sich am stärksten auswirken bei Schwingungen, mit denen eine Änderung des Dipolmomentes des Moleküls von 2. Ordnung verknüpft ist.
2. Daß die Ramanlinien im allgemeinen auch eine Schwerpunktsverschiebung durch das Feld erfahren sollten, die jedoch geringer als die Verbreiterung sein sollte und nach höheren wie niederen Werten der Ramanaufspaltung hin erfolgen könnte.
3. Daß die durch Molekülsymmetrien bedingten Linienverbote durch das Feld aufgehoben werden können, indem die Gleichgewichtslage der Kerne (unangeregter Zustand des Kerngerüstes) eine Verschiebung durch elektrostatische Wirkungen erfährt, die in der Aufhebung von Symmetrieeigenschaften der Kerngruppierung bestehen kann.

Die Abschätzung der Größenordnung dieser Effekte stützt sich auf die Kenntnis des Intensitätsverhältnisses von Ramanstreuung und Rayleighstreuung, der Molrefraktion, des Dipolmomentes und des Intensitätsverhältnisses von Grundbande und 1. Oberschwingungsbande in ultraroter Absorption.

Es ergibt sich, daß die genannten Effekte bei der Beeinflussung durch äußere elektrostatische Felder von einigen 10^5 V/cm weit unterhalb der Grenze des Beobachtbaren liegen würden.

Für die innere, in Dipolflüssigkeiten oder Elektrolyten herrschenden Felder ergeben sich Größenordnungen, die der Beobachtung zugänglich sein sollten.

II. Es wird abgeschätzt, welche Linienverbreiterung bei ultrarotaktiven Schwingungen infolge elektrodynamischer Wechselwirkungen nach klassischen Vorstellungen auftreten können; dieser Effekt ist theoretisch im allgemeinen von gleicher Größenordnung wie der elektrostatische I.

III. Es wird abgeschätzt, von welcher Größenordnung die Änderung der Streuintensität im Ramaneffekt sein kann, wenn man annimmt, daß der Tensor der Polarisierbarkeitsschwankungen vom Lösungsmittel relativ in gleicher Weise abhängig ist wie der Tensor der Polarisierbarkeit selbst. Die Größenordnung (einige Prozent) steht in Einklang mit den Ergebnissen der Abschätzung I. Unter der Annahme, daß die Unterschiede im Kerreffekt zwischen Flüssigkeit und Gas auf eine Art Ordnung der Moleküle in der Flüssigkeit zurückgehen, ist der Effekt ebenfalls verständlich. Es bietet sich jedoch hier keine so leichte Möglichkeit für die Abschätzung seiner Größenordnung.

IV. Der experimentelle Teil befaßt sich mit dem Nachweis des letztgenannten Effektes an Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform. In einigen Fällen konnten Änderungen des Intensitätsverhältnisses um einige Prozent wahrscheinlich gemacht werden.

Anhang.

1. Zum Zusammenhang zwischen Extinktionskoeffizient und Dipoloszillationen

Für Strahlung von der Frequenz ν und der Intensität $I\,\delta\nu$, die eine absorbierende Schicht von der Dicke durchsetzt, gilt ein Schwächungsgesetz

$$d(I\,\delta\nu) = -\alpha \cdot I\,\delta\nu \cdot dx.$$

Die pro cm² Oberfläche der Schicht absorbierte Energie muß andererseits nach quantentheoretischen Vorstellungen sein:

$$\delta(I\,\delta\nu) = -\varrho \cdot dx \cdot h\nu \cdot A \cdot \frac{I\,\delta\nu}{c},$$

ϱ die Zahl der absorbierenden Moleküle pro cm³,
h das Wirkungsquantum,
A die Wahrscheinlichkeit der Absorption eines Lichtquantes $h\nu$ pro Zeiteinheit und Energiedichte der Strahlung $\left(\frac{I\,\delta\nu}{c}\right.$ ist die Energiedichte$\left.\right)$,
c die Lichtgeschwindigkeit.

Die „Übergangswahrscheinlichkeit" A ist in unserem Falle leicht aus dem Planckschen Strahlungsgesetz zu entnehmen. Für einen Dampf mit der Absorptionsfrequenz ν_0, der bei der Temperatur T mit Strahlung der gleichen Temperatur im Energiegleichgewicht steht, gilt:

$$f \cdot \varrho \cdot I(\nu_0)\,\delta\nu \cdot A = f \cdot \varrho\,(I(\nu_0) \cdot \delta\nu \cdot A + B \cdot \delta\nu) \cdot e^{-\frac{h\nu_0}{kT}}),$$

d. h. die Zahl der Absorptionen pro Zeiteinheit und cm³ $f \cdot \varrho \cdot I \cdot \delta\nu A$ ist gleich der Zahl der Emissionen $(f \cdot e \cdot I\,\delta\nu \cdot A \cdot e^{-\frac{h\nu_0}{kT}}$ die durch Strahlung angeregten, $f \cdot \varrho \cdot B \cdot \delta\nu \cdot e^{-\frac{h\nu_0}{kT}}$ die „spontanen", Einsteins Ableitung des Planckschen Strahlungsgesetzes). B die Wahrscheinlichkeit pro Frequenzintervall $\delta\nu$ für das Molekül, ein Quant $h\nu_0$ spontan auszusenden. Aus der Gleichgewichtsbedingung folgt:

$$I(\nu_0)\,\delta\nu = \frac{\frac{B}{A}\,\delta\nu}{e^{\frac{h\nu_0}{kT}} - 1}.$$

1) f ist ein Zahlenfaktor; $f \cdot \varrho$ bedeutet hier die Zahl der pro cm³ sich im tieferen Energieniveau befindlichen Moleküle.

Durch Vergleich mit der Planckschen Strahlungsformel erhält man:

$$\frac{B}{A}=\frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \qquad A=\frac{c^3}{8\pi h\nu^3}\cdot B\,.$$

Für ein Gas, bei dem mit einer Moleküleigenschwingung Dipolschwankungen $\delta\mu$ von der Frequenz ν_0 verknüpft sind, erhalten wir nach der klassischen Elektrodynamik eine Ausstrahlung S pro Zeiteinheit und Molekül von

$$S=\frac{64\pi^4}{3c^3}\cdot\nu_0^4\cdot(\delta\mu)^2\,,$$

d. h. eine Anzahl R von Emissionsakten pro Zeiteinheit

$$R=\frac{S}{h\nu_0}\,.$$

Nach quantentheoretischer Anschauung soll sich diese Anzahl, wenn die Emission mit Übergang des Moleküls in den Grundzustand verbunden ist, auf ein Frequenzintervall von etwa

$$\Delta\nu=\frac{1}{\tau}$$

verteilen, wobei τ die „mittlere Lebensdauer" des angeregten Zustandes bedeutet. Also erhält man:

$$B=\frac{S}{h\nu_0}\cdot\frac{\tau}{2\pi} \quad\text{und}\quad A=\frac{4\pi^2}{3}\cdot\frac{\tau}{h^2}\cdot(\delta\mu)^2\,.$$

Für den Extinktionskoeffizienten für Strahlung der Frequenz ν_0 ergibt sich:

$$\alpha(\nu_0)=\varrho\cdot\frac{4\pi^2}{3}\cdot\frac{\tau\cdot\nu_0}{h\cdot c}\cdot(\delta\mu)^2\,,$$

d. h. man kann für die ultrarote Absorption der Grundbande (Extinktionskoeffizient α_G) und erster Oberschwingungsbande (Extinktionskoeffizient α_0) setzen:

$$\frac{\alpha_G}{\alpha_0}\sim\frac{\left(\frac{\partial\mu}{\partial q}\cdot q_0\right)^2}{\left(\frac{\partial^2\mu}{\partial q^2}\cdot q_0^2\right)^2}\,,$$

wenn man die „Lebensdauern" des 1. und 2. angeregten Zustandes als größenordnungsmäßig nicht verschieden annimmt und die Temperatur die normale ist und sich während der Absorptionsmessung nicht wesentlich ändert.

2. Zur Verbreiterung der Ramanlinien durch Resonanz.

Wir betrachten eine sehr große Anzahl gleicher Oszillatoren von der Frequenz ν_0 und der Masse m mit den Schwingungsparametern $q_1, q_2 \ldots$ Ist die Schwingung mit einer Dipoloszillation $\frac{\partial\mu}{\partial q}\cdot q$ verbunden, so kann, falls die Wellenlänge der hierdurch erregten Strahlung groß gegen den mittleren Abstand a benachbarter Oszillatoren ist, der Einfluß der Wechselwirkung auf die Schwingungen durch eine zusätzliche potentielle Energie beschrieben werden. Diese hat für ein Paar von Oszillatoren 1 und 2 mit dem Abstand a_{12} die Form:

$$\frac{2\,s_{12}}{\alpha_{12}^3}\cdot\left(\frac{\partial\mu}{\partial q}\right)^2\cdot q_1 q_2\,.$$

s_{12} ist ein Zahlenfaktor von der Größenordnung 1, der von der gegenseitigen Orientierung der Dipole abhängt.

Die potentielle Energie des ganzen Systems hat also die Form:

$$P=4\pi^2 m\nu_0^2\cdot\sum_i q_i^2+\sum_i\sum_{\substack k\\(i\neq k)}\alpha_{ik}q_iq_k\,,\quad \alpha_{ik}=\frac{s_{ik}}{a_{ik}^3}\left(\frac{\partial\mu}{\partial q}\right)^2.$$

Es tritt in diesem Falle eine Vielzahl von Eigenfrequenzen ν_i auf, deren Werte je nach der Stärke der Koppelung mehr oder weniger stark um ν_0 streuen (Aufspaltung). Die Quadrate von ν_i sind charakterisiert als die absoluten und relativen Extremwerte des Ausdruckes:

$$\frac{P}{4\pi^2 m\cdot\sum_i q_i^2}=\nu_0^2+\frac{\sum_i\sum_k\alpha_{ik}q_iq_k}{4\pi^2 m\cdot\sum_i q_i^2}$$

als Funktion der q_i, d. h. man kann den Spielraum, innerhalb dessen die Werte ν_i liegen, abschätzen durch die Grenzen des Ausdruckes

$$Q=\frac{\sum_i\sum_k\alpha_{ik}q_iq_k}{4\pi^2 m\cdot\sum_i q_i^2}$$

unter der Annahme, daß die α_{ik} sämtlich einander gleich sind und jeder Oszillator im Innern mit nur n Nachbarn, ein jeder am Rande mit $n'\leqq n$ Nachbarn gekoppelt ist, lassen sich die Grenzen von Q angeben:

$$-\frac{n\alpha}{4\pi^2 m}\leqq Q\leqq\frac{(2n-n')\alpha}{4\pi^2 m}\,.$$

(Die angegebenen Voraussetzungen sind erfüllt für gewisse raumgitterartige Anordnungen.)

Man kann daher sagen, daß die Resonanz eine Streuung der Frequenzwerte ν_i von der Größenordnung:

$$d\nu\sim\frac{n}{4\pi^2}\cdot\frac{\left(\frac{\partial\mu}{\partial q}\right)^2}{ma^3\nu_0c^2}\ \mathrm{cm}^{-1}$$

bewirken wird.

Diese Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Leipzig durchgeführt. Für die Anregung und das stete fördernde Interesse an ihr bin ich Herrn Prof. Dr. Debye zu aufrichtigstem Danke verpflichtet. Ebenso möchte ich an dieser Stelle den Herren Dr. E. H. L. Meyer und Dr. L. Bewilogua für ihre Ratschläge in experimenteller Hinsicht danken.

Literaturverzeichnis.

1) L. Woodward, Physik. Zeitschr. **32**, 212, 1931.
2) W. Gerlach, Ann. d. Phys. **5**, 196, 1930.
3) E. H. L. Meyer, Physik. Zeitschr. **32**, 293, 1931.
4) E. O. Salant u. A. Sandow, Phys. Rev. **37**, 373, 1931.
5) B. Sutherland, Proc. Roy. Soc. A **141**, 535, 1933.
6) G. Placzek: a) Zeitschr. f. Phys. **70**, 84–103, 1931; b) Molekülstruktur (Leipziger Vorträge 1931, herausg. von P. Debye): Ramaneffekt und Molekülbau.

7) G. Briegleb, Zeitschr. f. physik. Chem. (B), **14**, 97, 1931.
8) G. Otterbein, Physik. Zeitschr. **35**, 249, 1934.
9) P. Debye, Polare Molekeln.
10) J. Cabannes u. Y. Rocard, Journ. de Phys. **10**, 52, 1929.
11) E. Bartholomé, Zeitschr. f. physik. Chem. (B), **23**, 121, 1933.
12) E. S. Imes, Astrophysic. Journ. **50**, 251, 1919.
13) C. V. Raman u. S. K. Krishnan: a) Nature **122**, 278, 1928; b) Proc. Roy. Soc. Lond. **122**, 23, 1929; c) Nature **122**, 882, 1928.
14) Rousset, Journ. de Phys. VII, **3**, 555, 1932.
15) J. Cabannes u. P. Daure, C. R. **186**, 1533, 1928.
16) W. Gerlach, Ann. d. Phys. **1**, 301, 1929.
17) J. Weiler, a) Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellschaft **11**, 29, 1930; b) Zeitschr. f. Phys. **68**, 782, 1931.
18) W. Hanle, Physik. Zeitschr. **32**, 556, 1931.
19) K. F. W. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-effekt (Sammlung Struktur der Materie).
20) P. Daure, Ann. de Phys. **12**, 375, 1929.
21) S. Bhagavantam, Indian Journ. of Phys. **5**, 35 und 48, 1930.
22) A. Dadieu u. K. F. W. Kohlrausch, Wien. Ber. **139**, 77, 1930.
23) S. Venkateswaran u. S. Bhagavantam, Indian Journ. of Phys. **5**, 129, 1930.
24) K. F. W. Kohlrausch u. A. Dadieu, Wien. Ber. **138**, 635, 1929.
25) R. M. Langer u. M. F. Meggers, Bur. of Stand. Journ. of Res. **4**, 711, 1930.
26) G. Breit u. E. O. Salant, Phys. Rev. **36**, 871, 1930.
27) E. Cremer u. H. Polanyi, Zeitschr. f. physik. Chem., Bodenstein-Festband S. 770, 1931.
28) S. Mizushima, Y. Morino u. K. Higasi, Physik. Zeitschr. **35**, 905, 1934.
29) J. W. Williams, Physik. Zeitschr. **29**, 174, 1928.
30) C. T. Zahn, Phys. Rev. **35**, 848, 1930.
31) H. Braune u. G. Engelbrecht, Zeitschr. f. physik. Chem. (B) **19**, 303, 1931.

Leipzig, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 12. Juli 1935.)

Eine Methode zur elektrolytischen Darstellung von Deuterium aus schwerem Wasser.

Von Folke Norling

Besonders zwei Umstände komplizieren die Herstellung von reinem Deuterium:

1. Schweres Wasser steht nur in kleinen Mengen zur Verfügung.
2. Das schwere Wasserstoffisotop hat die Neigung, in wasserstoffhaltigen Stoffen das leichte zu ersetzen (Austauschreaktionen).

Speziell wird hierdurch die Verwendung der sonst bequemen elektrolytischen Methoden für die Wasserzersetzung erschwert. So ist es z. B. nicht möglich, das Wasser zu Knallgas zu elektrolysieren und nachher den Sauerstoff durch Pyrogallol zu eliminieren, weil die Pyrogallollösung ihren leichten Wasserstoff gegen den schweren in der Gasphase teilweise austauscht. In einem U-Rohr zu elektrolysieren und die Gase getrennt aufzufangen, läßt sich nicht so einfach ausführen wegen der Schwierigkeit, die Gasdrucke auf beiden Seiten der niedrigen Flüssigkeitssäule ungefähr gleichzuhalten; außerdem muß das Auffangen über Wasser jedenfalls als gefährlich angesehen werden. Daher dürften in der Regel rein chemische Methoden, bei denen der Wasserdampf durch glühende Metalle wie Zink oder Magnesium zersetzt wird, Verwendung finden.

Im unten beschriebenen Apparat wird in einem kleinen V-Rohr elektrolysiert und die Gase werden einzeln in zunächst evakuierten Behältern, von denen der Wasserstoffbehälter ungefähr doppelt so groß ist wie der Sauerstoffbehälter, aufgefangen. Durch eine besondere Anordnung wird eine automatische Feinreglung des Gasdruckes erreicht, so daß dieser auf beiden Seiten etwa denselben Wert behält. Daß eine derartige Reglung notwendig ist, ist leicht einzusehen. Hat man z. B. nur 1 cm³ D_2O zur Verfügung (dies war der Fall, als der erste Apparat gebaut wurde) und bedenkt, daß der elektrische Widerstand nicht zu groß werden darf, so sieht man ein, daß die Druckveränderungen während der Elektrolyse nur einige Millimeter Wasser ($\sim$ Zehntel mm Hg) betragen dürfen. In einem Kolben mit einigen hundert Millimetern Gasdruck werden Druckänderungen dieser Größe leicht durch die Erwärmung verursacht, die eintritt, wenn eine Hand in die Nähe des Kolbens gehalten wird.

Fig. 1 zeigt den Elektrolyseapparat. Vom Elektrolysengefäß (2) wird der Wasserstoff in den Behälter (3) und der Sauerstoff in den Behälter (4) geleitet. Das Elektrolysengefäß hat, wie Fig. 2 näher zeigt, V-Form. Die Elektroden A und B, an denen Wasserstoff bzw. Sauerstoff entwickelt wird, sind aus Platin (siehe Fig. 2b). Die Feinreglung des Gasdruckes geschieht durch eine dritte Platinelektrode C an der Sauerstoffseite. Das Volumen des Wasserstoffbehälters ist nämlich ein paar Prozent kleiner als der theoretische Wert relativ zum Sauerstoffbehälter. Während der Elektrolyse steigt daher die Flüssigkeitsebene an der Sauerstoffseite. Wenn die Ebene die Elektrode C erreicht, wird ein Hilfsstromkreis geschlossen (vgl. Fig. 3), wodurch sich Wasserstoff an C entwickelt, bis das Gleichgewicht wiederhergestellt ist. Die Menge Wasserstoff, die hierdurch verlorengeht, beträgt nur ein paar Prozent, der Verlust ist daher bedeutungslos.

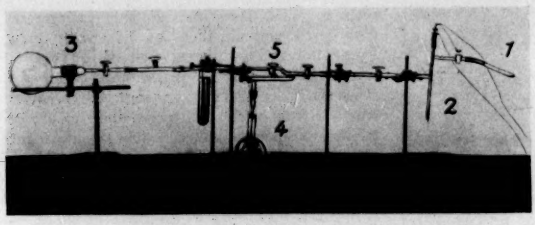

Fig. 1. Der Elektrolyseapparat (bei 2 ist die dritte Zuleitung nur bis zum Glasrohr gezeichnet).

Wenn ein Kolben (3) gefüllt werden soll, wird zuerst der ganze Apparat evakuiert. Ist vorher kein Wasser im Elektrolysengefäß, wird solches aus dem Behälter (1) überdestilliert, was bei Vakuum sehr schnell geht. Danach wird der Hahn (5) geschlossen und der Elektrolysestrom wird eingeschaltet. Das Elektrolysengefäß wird durch Eiswasser gekühlt. Am Anfang wird das schwere Wasser mit ein paar Prozent Kaliumsulfat oder einem anderen geeigneten Salz versetzt, aber dieses Salz braucht niemals erneut zu werden. Säuren oder Basen können nicht verwendet werden, weil auftretende Konzentrationsverschiebungen die Leitfähigkeit herabsetzen (wahrscheinlich resultiert reines Wasser an der negativen bzw. positiven Elektrode).

Fig. 2a.
Das Elektrolysengefäß.

Fig. 2b.
Die Elektroden.

Der Apparat der Fig. 1 ist für relativ große Mengen Deuterium gebaut; der größere Kolben faßt nämlich etwa 1200 cm³ (der Apparat hat eine Länge von ungefähr 1½ m); man braucht also ein wenig mehr als 1 g schweres Wasser zur Füllung zum Normaldruck. Anfangs muß die Stromstärke niedrig gehalten werden wegen des Schäumens bei niedrigen Drucken, aber sie kann nach einer Weile auf 0,5 Amp. oder vielleicht noch mehr erhöht werden. Man kann also den Kolben in etwa 7 Stunden füllen, aber der Apparat braucht während dieser Zeit keine Aufsicht, wenn man davon absieht, daß einige Male dem Kühlwasser Eis zugeführt werden muß. — Der Apparat ist ganz aus Glas geblasen. Die Elektroden können leicht durch Schweißen angefertigt werden.

Im allgemeinen enthält Elektrolysenwasserstoff eine kleine Menge Sauerstoff, die sich gelöst hat und dann von den Wasserstoffionen mitgeführt worden ist (siehe auch Gaede, Ann. Phys. 41, 302, 1913). So ist es auch hier. Will man ein besonders reines Gas haben, kann man aber diesen Sauerstoff leicht und quantitativ eliminieren, dadurch, daß man durch einen (stetig oder intermittierend) glühenden Platindraht oder auf andere Weise die Verbrennung zu Wasser einleitet. (Man hat ja beim Gleichgewicht in der Gasphase $\frac{[D_2]^2[O_2]}{[D_2O]^2} = \text{konst.} \sim 10^{-80}$.) Die kleine Wassermenge läßt sich natürlich durch Kalziumchlorid oder Phosphorpentoxyd leicht beseitigen. Für spektroskopische Zwecke dürfte eine derartige Anordnung aber meistens überflüssig sein. (In Fig. 1 sieht man links vom Manometer ein Ansatzrohr, das ursprünglich für einen Platindraht gedacht war, aber noch nicht verwendet worden ist.)

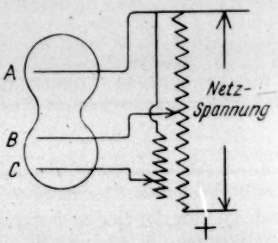

Fig. 3. Schaltungsschema.

Als Vorteile des Apparats kann man nennen:

1. Der Apparat liefert Deuterium von hoher Reinheit, besonders wenn die Sauerstoffspuren noch auf die angegebene Weise

eliminiert werden (Austauschreaktionen sind ausgeschlossen, Undichtigkeiten sind kaum zu befürchten).

2. Ist das schwere Wasser nicht 100-prozentig, wird eine Anreicherung in den letzten Fraktionen erreicht.

3. Der Apparat ist billig, erfordert geringe Aufsicht und die Ausbeute an Deuterium ist nur ein paar Prozent geringer als die theoretische.

Der Apparat ist seit einem Jahr im hiesigen Institut in Verwendung zur Darstellung von Deuterium für bandenspektroskopische Zwecke. Es sei bemerkt, daß es sich in diesem Fall als bequem erwiesen hat, die für eine Aufnahme erforderliche Menge Gas in Kolben mit Schliff und Hahn, wie sie Fig. 1 zeigt (3), aufzusammeln. Nach Füllung kann der Kolben leicht weggenommen und mit dem Entladungsrohr verbunden werden.

Herrn Prof. E. Hulthén bin ich zu Dank verpflichtet für die Anregung zu dieser Untersuchung und für wertvolle Hilfe während derselben.

Stockholm, Physikalisches Institut der Universität, September 1935.

(Eingegangen 5. Oktober 1935.)

BESPRECHUNGEN.

Sämtliche in diesem Heft besprochenen oder vom Verlag angezeigten Bücher sind in allen deutschen Buchhandlungen zu erhalten.

Maurice Curie, Luminescence des Corps Solides. Gr.-8°. 146 S. Mit 56 Fig. Paris 1934. Les presses universitaires de France. Geb. 50.— Fr.

Das Buch handelt im wesentlichen vom Leuchten der anorganischen Fremdstoffphosphore. Die Behandlung der Reinstoff- sowie der organischen Phosphore soll in einem gesonderten Band erfolgen. Die Gesamteinteilung des Buches ist nach der Erregungsart (Licht-, Kathoden-, Radiumstrahlen, Flammen) gewählt. Es wird eine Übersicht über alle wissenswerten Erscheinungen in klarer und anregender Weise gegeben, wobei auch die neuesten Arbeiten berücksichtigt sind. Die vom Verfasser ausgesprochenen, historisch nicht ganz richtig gesehenen Vorstellungen dürften nicht in allen Fällen den gesamten Komplex der Erfahrungen genügend umfassen. Das flüssig geschriebene Buch erfüllt sehr gut seinen Zweck als orientierende Einführung und vermittelt, wenn man auch nicht in allen Punkten mit dem Verfasser einverstanden sein kann, vielleicht gerade dadurch eine Fülle von Anregungen.

R. Tomaschek.

A. Farkas, Orthohydrogen, Parahydrogen and Heavy Hydrogen. Gr.-8°. XIV und 215 S. Mit 47 Fig. Cambridge 1935. University Press. Geb. 10 s. 6 p.

Ein ausgezeichnetes Buch! Der erste Teil befaßt sich auf 110 Seiten mit den Eigenschaften des Ortho- und Parawasserstoffes. Die Entdeckungsgeschichte, die theoretischen Grundlagen, die Eigenschaften der beiden Molekülsorten, die Kinetik ihrer wechselseitigen Umwandlung und schließlich verschiedene Anwendungen werden in knapper, übersichtlicher Weise besprochen. Auf weiteren 90 Seiten findet man die hauptsächlichen Eigentümlichkeiten des schweren Wasserstoffs beschrieben. Den größten Raum nimmt dabei die Besprechung seiner Herstellung und quantitativen Bestimmung sowie seiner Atom- und Moleküleigenschaften ein. Die Chemie des schweren Wasserstoffs, die sich ja noch in den Anfängen befindet, ist mit der Aufzählung der wichtigsten Gleichgewichte und reaktionskinetischen Messungen mit Recht kürzer behandelt worden.

Trotz der gedrängten Abfassung wirkt die Darstellung an keiner Stelle ermüdend; im Gegenteil — dem Verfasser ist bei aller Kürze eine besondere Leichtigkeit des Stiles zu eigen, die das Studium seines Buches zur wahren Freude macht. In sachlicher Beziehung ist alles vortrefflich, wie man es ja bei einem Verfasser erwarten mußte, der mit soviel Erfolg auf dem behandelten Gebiete selbst gearbeitet hat. So kann das Buch — auch wegen seines angemessenen Preises — durchaus empfohlen werden; für den Unterricht wie für das Selbststudium wird es seines Inhalts, aber auch seines umfangreichen Literaturverzeichnisses wegen gleich gut verwendet werden können.

Clusius.

M. H. Fischer und M. O. Hooker, Die lyophilen Kolloide, ihre Theorie und Anwendung. Autorisierte Übersetzung von R. Walter, Leipzig. (Sonderausgabe aus den Kolloid-Beiheften. Herausgegeben von Prof. Dr. W. Ostwald, Leipzig.) 8°. XII und 233 S. Mit 85 Abb. und 87 Tabellen. Dresden 1935. Theodor Steinkopff. Geh. RM 10.—, geb. RM 11.50.

In dem vorliegenden Buch geben die Verfasser einen umfassenden Überblick über ihre seit 15 Jahren zur Erforschung der Natur der lyophilen Kolloide durchgeführten Arbeiten. Das Buch soll in erster Linie dem Biologen ein richtiges Bild geben von der Natur dieser kolloidchemisch wichtigen Gebilde, damit er in der Lage ist, hierher gehörige Fragen seines Spezialgebietes richtig zu behandeln. Dies wird erreicht durch eine zweckmäßige Gliederung des behandelten Stoffes. Im I. Abschnitt werden die allgemeine Natur der lyophilen Kolloide sowie deren physikalische und chemische Eigenschaften an Hand von praktischen Beispielen behandelt. Es folgt ein II. Abschnitt, in welchem

einige technisch wichtige Probleme dieses Gebietes erörtert werden. In einem III. Abschnitt werden schließlich biologische Anwendungen gegeben. Das anregend geschriebene Buch bringt auch dem Physiker und Chemiker eine Fülle von Stoff und dürfte besonders demjenigen willkommen sein, der sich mit Löslichkeitsproblemen befaßt.

H. Carlsohn.

Alfred Kuhn, Kolloidchemisches Taschenbuch. Kl.-8°. VIII und 369 S. Mit 91 Abb. Leipzig 1935. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. Brosch. RM 19.—, geb. RM 21.—.

Bei der großen Bedeutung, welche die Kolloidforschung für zahlreiche Vorgänge der Chemie, Physik und Biologie hat, ist es wichtig, ein Buch zur Hand zu haben, in welchem man sich schnell über irgendein Gebiet der Kolloidchemie orientieren kann. Das vorliegende Taschenbuch dürfte hierfür besonders geeignet sein. Mit Hilfe einer Reihe bekannter Fachgenossen hat es der Herausgeber verstanden, ein Werk zu schaffen, welches in Aufbau und Ausgestaltung vorbildlich ist, und einen klaren Überblick über das umfangreiche Gebiet der Kolloidchemie gibt. Es sei besonders auf den I. Abschnitt (von W. Ostwald): „Begriff und Systematik der Kolloidwissenschaft", verwiesen.

H. Carlsohn.

Küsters Logarithmische Rechentafel für Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner und Physiker. Gegründet von Prof. Dr. F. W. Küster†. Für den Gebrauch im Unterrichtslaboratorium und in der Praxis berechnet und mit Erläuterungen versehen. Nach dem gegenwärtigen Stande der Forschung bearbeitet von Dr. A. Thiel, o. ö. Professor der physikalischen Chemie, Direktor des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Marburg. 41.—45. verbess. u. verm. Auflage. 4°. 216 S. Mit 1 Tafel. Berlin 1935. W. de Gruyter & Co. Geb. RM 6.80.

Der „Küster", welcher nunmehr in der 41. bis 45. Auflage erscheint, gehört mit zu den unentbehrlichsten Büchern des Chemikers, Physikers und Pharmazeuten. Die günstige Beurteilung von seiten aller derjenigen, welche ihn bereits besitzen, ist wohl die beste Empfehlung für dieses Buch.

Es soll daher an dieser Stelle nur hervorgehoben werden, was die vorliegende Ausgabe an Neuerungen bringt.

Die Atomgewichte für das Jahr 1935 der Atomgewichtskommission der Internationalen Union für Chemie, sowie einige von Hönigschmid dem Verfasser mitgeteilten neuesten Verbesserungen bei Niob, Radium und Tantal sind verwertet worden. Die Abschnitte, welche Angaben über Gewichte häufig vorkommender Verbindungen, ferner über maßanalytische Äquivalente und analytische „Faktoren" enthalten, sind auf den neuesten Stand gebracht worden. Vor allem im Abschnitt über „Faktoren" sind die entsprechenden Zahlen für organische Reagentien aufgenommen worden. Neu ist ein Abschnitt über Indikatoren mit dem in Frage kommenden Zahlenmaterial. Ebenso wichtig sind Teilabschnitte im Abschnitt „Elektrochemie", und zwar der neubearbeitete Abschnitt über „Bathmometrie" und der neue Abschnitt „Über Aktivität und Aktivitätskoeffizient". Der Ausdruck „Bathmometrie" ist vom Verfasser für p-Messung vorgeschlagen worden.

H. Carlsohn.

H. W. Reich, Grundlagen und Wege der Strahlenbehandlung. 202 S. Mit 18 Abb. Stuttgart-Leipzig 1933. Hypokrates-Verlag G. m. b. H. Ganzleinen RM 8.80, kartoniert RM 6.80.

Die zusammenfassende Darstellung der Verwendung der Strahlen des ganzen Spektrums von kürzester γ-Strahlung bis zu den Kilometerwellen elektrischer Schwingungskreise in diesem für den Arzt geschriebenen Buche wird auch den Physiker interessieren.

Die relativ ausführlichen physikalischen und physiologischen Darlegungen des I. Teiles sollen den Mediziner einer Erklärung der vielfach rein empirischen Regeln des Praktikers näherbringen. Der II. Teil betrifft die Technik der Strahlenbehandlung; der III. Teil behandelt Beobachtungen und Theorien über Strahlenwirkung am kranken Menschen. In einem Schlußkapitel gibt der Verfasser einen Überblick über die verschiedenen therapeutischen Richtungen.

Der Physiker wird dem Verfasser beistimmen, wenn er vielfach betont, wie schwierig es ist, zu sicheren Schlüssen über Ursache und Wirkung zu kommen, wenn außer dem Lebensrätsel selbst noch individuelle Disposition die Schlüsse erschwert. Er wird auch oft teils mit dem Verfasser skeptisch, teils über ihn hinaus völlig ablehnend Folgerungen gegenüberstehen, mit denen er hier bekannt wird. Ein Beispiel für sehr viele: Die β-Radioaktivität des Kaliums soll für die Herzarbeit „unentbehrlich" sein. Normaliter sollen 1500 radioaktive Kaliumzerfälle im Herzen stattfinden, und ein Heruntersetzen auf zwei Drittel soll das Herz lähmen. Das soll durch Durchblutungsversuche mit äquivalenten radioaktiven Mengen bewiesen werden. Als solche werden aber keine reinen β-Strahlen, sondern Urannitrat- und Radiumlösungen genommen. Ist das schon unzulässig für einen derartigen Schluß, so wird er absurd, wenn sich auch gezeigt hat, daß im Sommer zur Aufrechterhaltung der Herztätigkeit weniger radioaktive Substanz nötig ist als im Winter.

Auf derartige, nichts beweisende Experimente trifft der Physiker bei der reichen angeführten Literatur an sehr vielen Stellen. — Aber wer weiß nicht, daß in der Medizin noch weitgehender als in den exakten Naturwissenschaften auch nicht stichhaltige Überlegungen ihr Gutes hatten, weil sie anregend wirkten. — Physiker wie Mediziner werden aus der Fülle des im Reichschen Buche wiedergegebenen empirischen Materials reiche Anregung schöpfen.

E. Marx.

Nachrichten.

Ernannt: der Privatdozent für physiologische Chemie an der Universität Wien Dr. Fritz Lieben zum a. o. Professor ebenda, der ord. Professor an der Technischen Hochschule Danzig Dr. Karl Kupfmüller zum ord. Professor der Elektrotechnik an der Technischen Hochschule Berlin.

Gestorben: der Abteilungsleiter am Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung in Mülheim und frühere Professor der Chemie an der Universität von Chicago Dr. Hans Tropsch.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
DA.: 1400. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig.